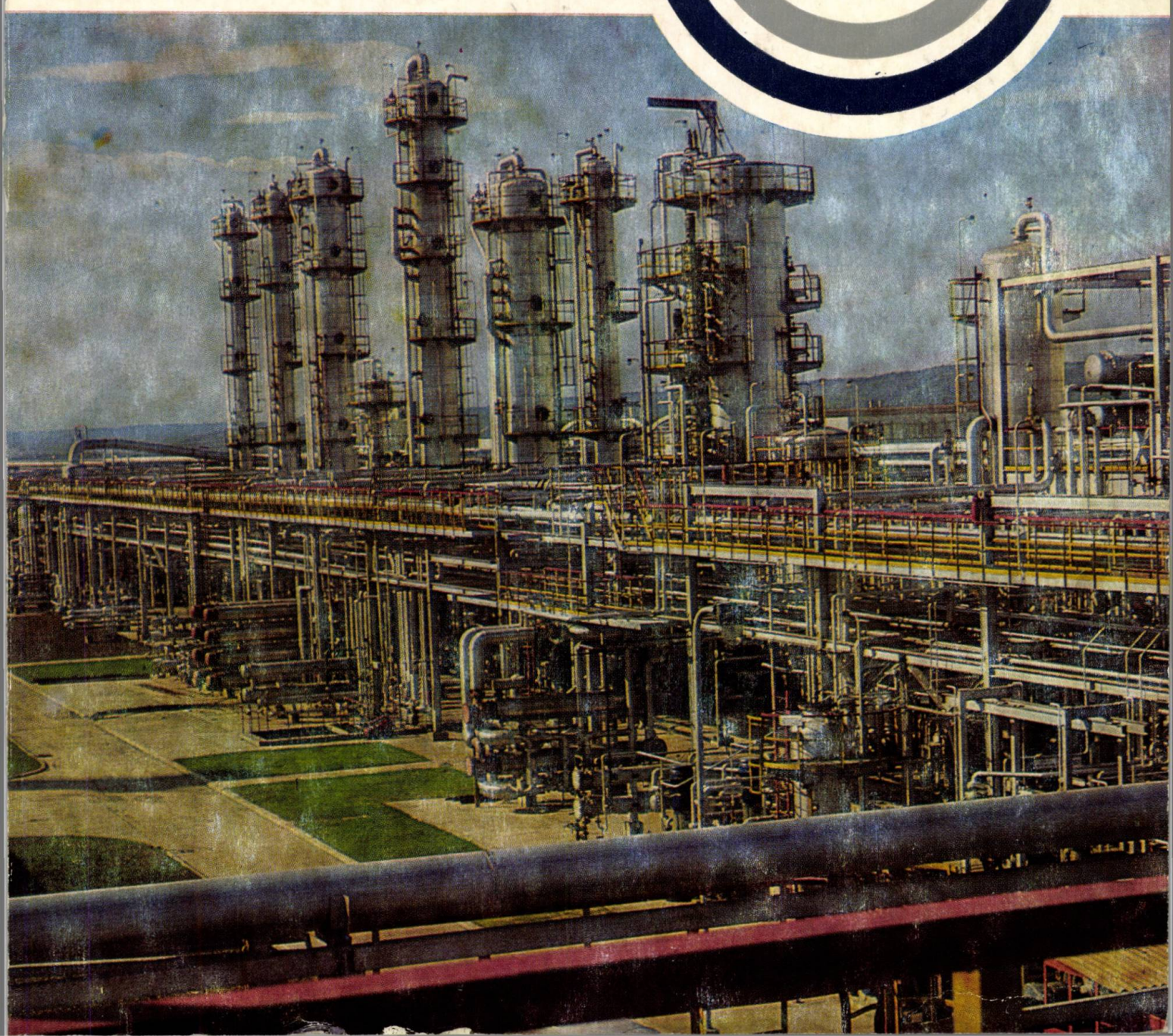
E 1446

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

ianuarie 1987
vol. 38 pag. 1—96
Chem. Abs.:
RCBUAU 38 (1) 1—96 (1987)

1



Industrial central for pulp, artificial fibres and yarns-Brăila

Km 10, Viziru St. Brăila

produces:

- *viscose staple fibre standard, cotton type*
- *HWM viscose staple fibre, cotton type*
- *viscose staple fibre, white wool type*
- *viscose staple fibre, coloured wool type*
- *white and coloured silk viscose yarns*
- *viscose tyre cord fabric*
- *technical cord yarns*
- *technical and purified CMC*
- *varnished and unvarnished cellophane*
- *cellophane garments*
- *technical sulphuric acid*
- *carbon sulphide*
- *HEC*
- *sodium sulphate*
- *hardwood chemical cellulose for the manufacturing of viscose staple fibre*
- *resinous chemical cellulose for the manufacturing of viscose rayon yarns*
- *paper cellulose-hardwood and resinous*
- *different assortments of writing-printing paper*
- *sacks and bags paper*
- *packing paper*
- *paper and carboard garments*
- *duplex-triplex boards*
- *corrugated boards and corrugated board garments*
- *coated paper*
- *xerox paper*
- *filter paper*
- *lignosulphonic products*
- *furfurol*
- *fodder yeast*

Chimica

Exporter:
CHIMICA
FOREIGN TRADE COMPANY

Bucharest-Romania
202 A, Splaiul Independenței
Phones: 49 50 60; 49 50 10;
Telex: 10073; 11489 chico-r

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

ianuarie 1987
vol. 38, pag. 1 — 96
Chem. Abs.:
RCBUAU 38 (1) 1 — 96
(1987)

1

COLEGIUL DE REDACŢIE

MARIA IONESCU (preşedinte); GAVRIL MUSCA (vicepreşedinte); SEVER ŞERBAN (vicepreşedinte).
FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; MIHAI ELIAN; EMIL GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUŢĂ; CONSTANTIN SÂRBU; TEODOR ŞUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacţie); CAMELIA STANCIU (redactor)

* * *

Omagiul chimiştilor şi petrochimiştilor marelui erou al ţării, tovarăşul Nicolae Ceauşescu 4

D. ZĂVOIANU, I. CONTINEANU, S. MOGA-GHEORGHE şi D. I. MARCHIDAN
Structura şi reactivitatea nitrililor. II. Reacţii de condensare a metil- şi dimetilfenilacetonitrililor cu aldehide aromatice substituite 9

M. IOVU, P. MAHARA, A. CRISTEA şi M. ANGHELIKI
Noi cicloalchilaminometileneteri cu acţiune analgezică 14

L. STOICA, R. CĂTUNEANU, C. BEJAN şi E. ILIESCU
Separarea recuperativă prin flotaţie a coloranţilor din băile de vopsire uzate 18

L. PARUTA şi A. BOLDIJAR
Consideraţii asupra fenomenului de termocromism la unii compuşi anorganici 26

A. NIMARĂ, I. DRĂGAN, A. IOVI, V. URDEA, L. MARTONY, E. PRINCZ, C. MATEESCU şi N. FRÂNCU
Repartiţia microelementelor în soluri tratate cu îngrăşăminte cu microelemente 30

D. AXENTE, M. ABRUDEAN şi A. BÂLDEA
Obţinerea hexafluorurii de uraniu în flux continuu 33

I. SIMINICEANU, C. PETRILĂ şi D. JIANU
Reformarea secundară cu exces de aer 39

I. GRIGORIU, I. BALASANIAN şi I. TRANDAFIR
Modelarea matematică a reactoarelor catalitice cu straturi pentru oxidarea dioxidului de sulf. I. Modelul reactorului cu deplasare totală 45

O. FLOAREA şi M. MIHAI
Transferul de masă de la o picătură în formare într-un lichid în curgere viscoasă. II. Rezultate teoretice şi experimentale 48

D. F. ANGHEL, A. O. MOKHALLALATI, M. BALCAN, B. G. ALBU şi C. LUCA
Electrod cu fir acoperit, selectiv la tensida cationică Hyamină 1622 53

R. MARCHIDAN, A. BUTUCELEA, M. CRAIU, R. MĂNĂILĂ şi A. TRUŢIA
Caracterizarea prin spectroscopie de reflexie difuză în UV/vizibil a stării ionului Ni(II) în sisteme NiO—Al_2O_3 obţinute prin diferite metode. I. Examinare comparativă a cîtorva metode de caracterizare 57

A. NACU, V. DULMAN, D. BÎLBĂ şi E. DIACONESCU
Determinarea silicatului total şi dizolvat în silicatul de sodiu în stare solidă şi lichidă 62

R. DOBRE şi C. C. GEORGESCU
Combaterea depunerilor şi a efectului corosiv prin metode chimice la exploatările geotermale 66

SCURTE COMUNICĂRI

V. ELIU-CEAUŞESCU, P. ŞOIMU şi T. CĂDARIU
Efectul catalitic al acizilor carboxilci asupra oxidării alcoolilor cu amestec cromic 72

L. ONICIU, Ş. AGACHI şi L. FISCHER
Dimensionarea tehnologică a unei baterii de pile de combustie metanol — apă oxigenată cu putere de 10 kW 73

Biotehnologie 84 • Brevete 65, 77 • Documentare 86 • Noutăţi pe meridiane 76 • Recenzii 13, 25, 29, 32, 38, 44, 56, 71, 75 • Index alfabetic pe autori pe anul 1986, 95 • Index alfabetic de subiecte pe anul 1986, 96

Coperta: Combinatul Petrochimic — Piteşti

CONTENTS

* * *

Homage Paid by Chemists and Petrochemists to Comrade Nicolae Ceauşescu, the Great Hero of the Country 4

D. ZĂVOIANU, I. CONTINEANU, S. MOGA-GHEORGHE, D. I. MARCHIDAN
Structure and Reactivity of Nitriles. II. Condensing Reactions of Methyl and Dimethyl-phenylacetonitriles with Substituted Aromatic Aldehydes 9

M. IOVU, P. MAHARA, A. CRISTEA, M. ANGHELIKI,
New Cycloalkylaminomethylenethers with Analgesic Activity 14

L. STOICA, R. CĂTUNEANU, C. BEJAN, E. ILIESCU
Separation and Recovery of Dyes by Flotation out of Used Baths 18

L. PARUTA, A. BOLDIJAR
Considerations on the Thermochromism Phenomenon of Some Inorganic Compounds 26

A. NIMARĂ, I. DRĂGAN, A. IOVI, V. URDEA, L. MARTONY, E. PRINCZ, C. MATEESCU, N. FRÂNCU
Distribution of Microelements in Soils Treated with Microelements Containing Fertilizers 30

D. AXENTE, M. ABRUDEAN, A. BÂLDEA
Obtaining of Uranium Hexafluoride in a Continuous Flow 33

I. SIMINICEANU, C. PETRILĂ, D. JIANU
Secondary Reforming with Air Excess 39

I. GRIGORIU, I. BALASANIAN, I. TRANDAFIR
Mathematic Modelling for Catalytic Fluid Bed Reactors Used to the Oxidation of Sulphur Dioxide. I. Total Displacement Reactor 45

O. FLOAREA, M. MIHAI
Mass Transfer from a Forming Drop to a Viscous Flow Liquid. II. Theoretical and Experimental Results 48

D. F. ANGHEL, A. O. MOKHALLALATI, M. BALCAN, B. G. ALBU, C. LUCA
Selectively Covered Wire Electrode of the Hyamine 1622 Cation Surfactant 53

R. MARCHIDAN, A. BUTUCELEA, M. CRAIU, R. MĂNĂILĂ, A. TRUŢIA
Characterization by Diffuse Reflection Spectroscopy in Visible UV of the Ni (II) Ion in $NiO—Al_2O_3$ Systems Obtained by Different Methods. I. Comparative Examination of Some Characterization Methods 57

A. NACU, V. DULMAN, D. BÎLBĂ, E. DIACONESCU
Determining of Total and Soluble Silicate in Solid and Liquid Sodium Silicate 62

R. DOBRE, C. C. GEORGESCU
Fighting of Depositions and of Corroding Effects by Chemical Methods at the Geothermal Exploitations 66

BRIEF REPORTS

V. ELIU-CEAUŞESCU, P. ŞOIMU, T. CĂDARIU
Catalytic Effect of the Carboxyl Acids on the Oxidation of Alcohols with Chromic Mixture 72

L. ONICIU, S. AGACHI, L. FISCHER
Tehnological Dimensioning of Some 10 kW Methanol-Hidrogen Dioxide Combustion Cells Batteries 73

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
Cover: Petrochemical Plant—Piteşti

СОДЕРЖАНИЕ

* * *

Дань уважения от химиков и нефтехимиков великому герою страны товарищу Николае Чаушеску 4

Д. ЗЭВОЯНУ, И. КОНТИНЯНУ, С. МОГА-ГЕОРГЕ, Д. И. МАРКИДАН
Структура и реакционноспособность нитрилов. II. Реакции конденсации метил и диметилфенилацетонитрилов с замещенными ароматическими альдегидами 9

М. ИОВУ, П. МАХАРА, А. КРИСТЯ, М. АНГЕЛИКИ
Новые циклоалкиламинометиленэфиры аналгезического действия 14

Л. СТОЙКА, Р. КЭТУНЯНУ, К. БЕЖАН, Е. ИЛИЕСКУ
Рекуперирующее разделение флотацией красителей из исчерпанных ванн крашения 18

Л. ПАРУТА, А. БОЛЬДИЖАР
Соображения об явлении термохромизма у некоторых неорганических соединений 26

А. НИМАРЭ, И. ДРЭГАН, А. ИОВИ, В. УРДЯ, Л. МАРТОНИ, Е. ПРИНЦ, К. МАТЕЕСКУ, Н. ФРЫНКУ
Распределение микроэлементов в почвах, обработанных удобрениями, содержащими микроэлементы 30

Д. АКСЕНТЕ, М. АБРУДЯН, А. БЫЛЬДЯ
Получение гексафторида урана непрерывным способом 33

И. СИМИНИЧАНУ, К. ПЕТРИЛЭ, Д. ЖЬЯНУ
Вторичный риформинг с избытком воздуха 39

И. ГРИГОРИУ, И. БАЛАСАНЬЯН, И. ТРАНДАФИР
Математическое моделирование каталитических реакторов со слоями для окисления двуокиси серы. I. Модель реактора полного перемещения 45

О. ФЛОАРЯ, М. МИХАЙ
Массопередача от капли в ходе образования в вязкотекущей жидкости. II. Теоретические и экспериментальные результаты 48

Д. Ф. АНГЕЛЬ, А. О. МОХАЛЛАЛАТИ, М. БАЛЬКАН, Б. Г. АЛЬБУ, К. ЛУКА
Электрод с покрытой нитью, селективный к катионному тенсиду 53

Р. МАРКИДАН, А. БУТУЧЕЛЯ, М. КРАЮ, Р. МЭНЭИЛЭ, А. ТРУЦЬЯ
Характеристика спектроскопией рассеянного отражения в УФ видимой области состояния иона Ni (II) в системах $NiO— -A_2O_3$, полученных различными методами. I. Сравнительные характеристики некоторых методов 57

А. НАКУ, В. ДУЛЬМАН, Д. БЫЛЬБЭ, Е. ДЬЯКОНЕСКУ
Определение общего и растворенного в твердом и жидком силикате натрия силиката 62

Р. ДОБРЕ, К. К. ДЖОРДЖЕСКУ
Борьба против отложений и эффекта коррозии химическими методами на геотермальных скважинах 66

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

В. ЕЛИУ-ЧАУШЕСКУ, П. ШОЙМУ, Т. КЭДАРЮ
Каталитический эффект карбоксильных кислот на окисление спиртов хромовой смесью 72

Л. ОНИЧУ, С. АГАКИ, Л. ФИШЕР
Технологический расчет батареи сопливных элементов метанол-перекись водорода мощности 10 квт 73

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по еледующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
Обложка: Нефтехимический Комбинат—Питешти

INHALT

* * *

Huldigung der Chemiker und der Petrochemiker an den grossen Helden des Landes, Genosse Nicolae Ceauşescu 4

D. ZĂVOIANU, I. CONTINEANU, S. MOGA-GHEORGHE, D. I. MARCHIDAN

Struktur und Reaktivität der Nitrile. II. Kondensationsreaktionen der Methyl- und Dimethylphenylacetonitrile mit aromatischen substituierten Aldehyden 9

M. IOVU, P. MAHARA, A. CRISTEA, M. ANGHELIKI

Neue Cykloalkylaminomethylenether mit analgesischer Wirkung 14

L. STOICA, R. CĂTUNEANU, C. BEJAN, E. ILIESCU

Flotationstrennung zur Rückgewinnung der Farbstoffe aus den verwendeten Färbungsbädern 18

L. PARUTA, A. BOLDIJAR

Betrachtungen des Thermochromismusprozesses anorganischer Verbindungen 26

A. NIMARĂ, I. DRĂGAN, A. IOVI, V. URDEA, L. MARTONY, E. PRINCZ, C. MATEESCU, N. FRĂNCU

Verteilung der Mikroelemente in den mit Düngemitteln mit Mikroelementen behandelten Böden 30

D. AXENTE, M. ABRUDEAN, A. BÂLDEA

Kontinuierliche Herstellung des Uraniumhexafluorids 33

I. SIMINICEANU, C. PETRILĂ, D. JIANU

Sekundäre Refformierung mit Luftüberschuss 39

I. GRIGORIU, I. BALASANIAN, I. TRANDAFIR

Mathematische Modellierung der katalytischen Beetreaktoren für die Oxydation des Schwefeldioxyds. I. Das Modell des Reaktors mit voller Verschiebung 45

O. FLOAREA, M. MIHAI

Der Massenübergang voneinem bildenden Tropfen zu einer Flüssigkeit in viskoser Strömung. II. Theoretische und experimentelle Ergebnisse 48

D. F. ANGHEL, A. O. MOKHALLALATI, M. BALCAN, B. G. ALBU, C. LUCA

Zu kationischem Tensid Hyamin selektive Elektrode mit einem bedeckten Faden 53

R. MARCHIDAN, A. BUTUCELEA, M. CRAIU, R. MĂNĂILĂ, A. TRUŢIA

Charakterisierung der Lage des Ni(II)-Ions durch diffuse Reflexionsspektroskopie in UV/sichtbar in den durch verschiedene Methoden hergestellten $NiO—Al_2O_3$ - Systemen I. Vergleichende Beobachtungen einiger Charakterisierungsmethoden 57

A. NACU, V. DULMAN, D. BÎLBĂ, E. DIACONESCU

Bestimmung des gesamten und im Natriumsilikat gelösten Silikats im festen und flüssigen Zustand 62

R. DOBRE, C. C. GEORGESCU

Beseitigung der Ablagen und der Korrosionswirkung durch chemische Methoden bei den geothermalen Gewinnungsstätten 66

KURZBERICHTE

V. ELIU–CEAUŞESCU, P. ŞOIMU, T. CĂDARIU

Katalytische Wirkung des Carboxylsäuren auf die Oxydation der Alkohole mit einem Chromgemisch 72

L. ONICIU, S. AGACHI, L. FISCHER

Verfahrenstechnische Bemessung einer Batterie von Verbrennungsfeilen Methanol—Wasserstoffperoxyd mit einer Leistung von 10kW 73

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
Titelbild: Das Petrochemische Kombinat–Piteşti.

SOMMAIRE

* * *

Hommage des chimistes et chimistes et pétrochimistes au grand heros du pays, le cammarade Nicolae Ceauşescu 4

D. ZĂVOIANU, I. CONTINEANU, S. MOGA-GHEORGHE, D. I. MARCHIDAN

Structure et réactivité des nitryles. II. Réactions de condensation des méthyles et diméthylephénylacétonitryls à aldéhydes aromatiques substitués 9

M. IOVU, P. MAHARA, A. CRISTEA, M. ANGHELIKI

Nouveaux cicloalkylaminométyleneéthers à action analgésique 14

L. STOICA, R. CĂTUNEANU, C. BEJAN, E. ILIESCU

Séparation récupérable par flottation des colorants des bains de teinture usés 18

L. PARUTA, A. BOLDIJAR

Considérations sur le phénomène de thermochromism à quelques composés inorganiques 26

A. NIMARĂ, I. DRĂGAN, A. IOVI, V. URDEA, L. MARTONY, E. PRINCZ, C. MATEESCU, N. FRĂNCU

Répartition des microélements dans les sols traités avec des engrais à microélements 30

D. AXENTE, M. ABRUDEAN, A. BÂLDEA

Obtention de l'hexafluorure d'uranium en flux continu 32

I. SIMINICEANU, C. PETRILĂ, D. JIANU

« Reforming » secondaire à excès d'air 39

I. GRIGORIU, I. BALASANIAN, I. TRANDAFIR

Simulation mathématique des réacteurs catalytiques à couches pour l'oxydation du dioxyde de soufre. I. Modèle du réacteur à déplacement total 45

O. FLOAREA, M. MIHAI

Transfert de masse d'une goutte en formation dans un liquide en écoulement visqueux. II. Résultats théoriques et experimentaux 48

D. F. ANGHEL, A. O. MOKHALLALATI, M. BALCAN, B. G. ALBU, C. LUCA

Electrode à fil couvert, sélective à la tenside cationique Hyamine 1622 53

R. MARCHIDAN, A. BUTUCELEA, M. CRAIU, R. MĂNĂILĂ, A. TRUŢIA

Caractérisation par spectroscopie de réflexion diffuse en UV/visible de l'etat de l'ion Ni(II) en systèmes $NiO—Al_2O_3$ obtenus par diverses méthodes I. Investigation comparative de quelques méthodes de caractérisation 57

A. NACU, V. DULMAN, D. BÎLBĂ, E. DIACONESCU

Détermination du silicate total et dissous au silicate de sodium en état solide et liquide 62

R. DOBRE, C. C. GEORGESCU

Lutte contre les dépôts et l'effet corrosif par méthodes chimiques au cadre des exploitations géothermales 66

BRÈVES COMMUNICATIONS

V. ELIU–CEAUŞESCU, P. ŞOIMU, T. CĂDARIU

Effect catalytique des acides carboxyliques sur l'oxydation des alcools à mélange chromique 72

L. ONICIU, S. AGACHI, L. FISCHER

Dimensionnement technologique d'une batterie de piles de combustion méthanol — eau oxygénée à puissance de 10 kw 73

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
Couverture Le Combinat Pétrochimique–Piteşti.

OMAGIUL
chimiştilor şi petrochimiştilor marelui erou al ţării, tovarăşul NICOLAE CEAUŞESCU

Dintotdeauna, de-a lungul multimilenarei sale istorii, poporul român a ştiut să-şi cinstească marii conducători care, prin viaţa şi lupta lor, i-au asigurat progresul şi bunăstarea, i-au apărat libertatea şi independenţa naţională, cele mai nobile idealuri ale naţiunii. Cu cele mai alese simţăminte de dragoste, stimă şi recunoştinţă, cetăţenii României socialiste sărbătoresc ziua de naştere şi omagiază îndelungata şi rodnica activitate revoluţionară a tovarăşului Nicolae Ceauşescu, marele Erou între eroii neamului, personalitate proeminentă a lumii contemporane, strălucit militant al luptei pentru socialism, pentru cauza păcii şi independenţei popoarelor, pentru înţelegere şi colaborare internaţională.

În aceste momente de aleasă sărbătoare, înscrise cu litere de aur în marea carte de istorie a neamului, întreaga noastră naţiune trăieşte din plin sentimentul profundei mîndrii patriotice pentru impresionantele transformări revoluţionare pe care le-a cunoscut România în cei peste 20 de ani de cînd tovarăşul Nicolae Ceauşescu conduce destinele ţării, ani de victorii măreţe ce se constituie într-un luminos arc de timp inaugurat de istoricul Congres al IX-lea al partidului, pe care în semn de supremă cinstire, toţi fiii şi fiicele străMoşescului nostru pămînt îl definesc prin numele ilustrului conducător: „Epoca Nicolae Ceauşescu".

O epocă de referinţă pentru prezentul şi viitorul nostru, ale cărei repere sînt vizibile, ca adevărate embleme ale gîndului cutezător şi faptei avîntate, pe întreg cuprinsul ţării: moderne platforme industriale, o agricultură din an în an mai puternică, mai eficientă, de înalt randament, înnoirea permanentă a tuturor localităţilor patriei, dezvoltarea fără precedent a activităţii ştiinţifice, culturale şi artistice, un climat de muncă şi viaţă socială pe măsura acestor împliniri, ce ne conferă personalitate şi demnitate.

Oamenii muncii din chimie şi petrochimie aduc cu acest fericit prilej un vibrant omagiu tovarăşului Nicolae Ceauşescu, făuritorul unei monumentale opere teoretice şi practice, cu un rol hotărîtor, de excepţională valoare, în fundamentarea ştiinţifică, realistă şi creatoare a politicii partidului şi statului nostru, în dezvoltarea dinamică a economiei, ridicarea continuă a bunăstării poporului, asigurarea suveranităţii şi independenţei naţionale.

La acest fericit eveniment chimiştii şi petrochimiştii ţării dau glas sentimentelor noastre de profund respect şi fierbinte recunoştinţă faţă de tovarăşa academician doctor inginer Elena Ceauşescu, militant revoluţionar şi eminent om politic cu înalte funcţii de răspundere în conducerea de partid şi de stat, savant de largă reputaţie internaţională care, împreună cu conducătorul iubit şi stimat al partidului şi statului, aduce o contribuţie remarcabilă la elaborarea şi înfăptuirea politicii interne şi externe a partidului şi statului, promovarea fermă a celor mai noi realizări ale ştiinţei şi tehnicii în toate domeniile, înflorirea învăţămîntului şi culturii româneşti la ridicarea continuă a nivelului de trai al poporului.

Dezvoltarea multilaterală a ţării — perfecţionarea şi modernizarea continuă a economiei naţionale, lărgirea bazei proprii de materii prime şi energie, creşterea prioritară a ramurilor industriale de înaltă tehnicitate, adîncirea continuă a democraţiei socialiste, odată cu înflorirea învăţămîntului, ştiinţei, culturii — se leagă indestructibil de spiritul novator, constructiv, vizionar al secretarului general al partidului, de excepţionala sa receptivitate faţă de fenomenele şi procesele specifice României, socialismului, epocii şi lumii contemporane.

Preşedintele ţării este prezent în fiecare operă a acestor ani de socialism, deoarece practic nu există domeniu de activitate asupra căruia puternica sa personalitate, gîndirea sa cutezătoare — pilda de bărbăţie revoluţionară — să nu-şi fi pus amprenta.

Noi cei care lucrăm în industria chimică şi petrochimică ştim că toate capacităţile moderne de producţie de pe platformele chimiei şi petrochimiei — de la un capăt la altul al ţării — sînt rodul nemijlocit al politicii ştiinţifice de industrializare socialistă, direct îndrumată de însuşi preşedintele ţării.

Avînd sarcina de a asigura valorificarea superioară a resurselor naturale ale ţării şi de a diversifica şi dezvolta baza de materii prime şi de produse chimice şi petrochimice necesare celorlalte ramuri industriale şi sectoare ale economiei naţionale, chimia şi petrochimia deţin un loc prioritar în ansamblul dezvoltării industriale; fapt evidenţiat de sporirea în anul 1986 a ponderilor la 8,8% şi respectiv 11,0% din volumul total al producţiei industriale, urmînd să contribuie la majorarea exporturilor şi reducerea importurilor.

S-au construit şi pus în funcţiune numeroase unităţi noi de mare capacitate, utilate la nivelul tehnicii înaintate, au fost şi sînt în curs de modernizare cele mai multe din unităţile existente.

Rapida ascensiune a forţelor de producţie, repartiţia lor echitabilă în teritoriu au contribuit la întă-

rirea economiei românești, situînd-o în acest cincinal în rîndul țărilor cu dezvoltare medie din punct de vedere industrial, iar în ceea ce privește chimia și petrochimia, în rîndul țărilor dezvoltate industrial.

Semnificativ în acest sens este faptul că în actualul cincinal prevederile de plan sînt mult superioare întregii producții obținute în cele patru cincinale anterioare. Producția a crescut din 1965 pînă în 1986 de 8,2 ori în industria chimică și de 7,3 ori în petrochimie, ceea ce poate fi socotit, pe drept cuvînt, o etapă care marchează schimbări de esență în ansamblul ramurii.

Unul din criteriile importante în aprecierea nivelului de dezvoltare economică este, după cum se știe, și volumul producției fizice.

Față de anul 1965, în 1986 s-au obținut creșteri importante la produsele de bază ale industriei chimice. Astfel, la aluminiu de 27,3 ori, la metanol de 13,4 ori, la îngrășăminte chimice 100% S.A. 13,2 ori, la medicamente de 5,4 ori , la detergenți de 6 ori, la fire și fibre artificiale de 10,1 ori.

La produse petrochimice: la etilenă de 36 ori, la propilenă de 135 ori, la caprolactamă de 24 ori, la acrilonitril de 24 ori, la anhidridă ftalică de 19,5 ori, la cauciuc sintetic de 7 ori, la anvelope de 6 ori, la produse macromoleculare de bază de 4,5 ori, la fibre și fire sintetice de 62 ori.

În prezent industria de prelucrare a petrolului din țara noastră constituie un tot unitar cu industria petrochimică. Interdependența acestor industrii, din ce în ce mai strînsă, este materializată prin realizarea de platforme chimice integrate în sistemele de alimentare cu utilități, resurse energetice, transferuri de produse în ambele sensuri, prin aceasta înțelegîndu-se atît asigurarea din prelucrarea petrolului, a materiilor prime pentru petrochimie cît și valorificarea prin închiderea în produsele petroliere a unor fluxuri intermediare rezultate din instalațiile petrochimice. Pe această bază dezvoltarea prelucrării țițeiului în țara noastră este marcată de creșterea substanțială a cantităților de materii prime pentru petrochimie, ceea ce conduce la valorificarea superioară a țițeiului, la sporirea eficienței activității în acest domeniu.

În privința destinației produselor petroliere pentru chimizare, se evidențiază faptul că peste 50% din aceste resurse reprezintă materii prime pentru instalațiile de piroliză. Această orientare este justificată de faptul că procesul de piroliză reprezintă principalul furnizor de produse care stau la baza industriei petrochimice. Întrucît majoritatea produselor cuprinse în acest program este reprezentată de derivați ai etilenei și propilenei, prin dezvoltările preconizate s-a urmărit și realizarea unei structuri a consumului de etilenă și propilenă cît mai apropiate de tendința existentă pe plan mondial.

Industria chimică și în mod deosebit industria de medicamente, este direct angajată în realizarea sarcinilor de mare răspundere în asigurarea cu medicamente și produse igenico-sanitare, necesare ocrotirii sănătății populației.

Dezvoltarea producției de medicamente în țara noastră prezintă creșteri importante de substanțe active, remarcîndu-se tendința întreprinderilor de medicamente de a realiza o producție integrată și complexă, ceea ce a creat posibilitatea afirmării pe piața mondială a produselor farmaceutice românești și, totodată reducerii importurilor de substanțe active. Etapele parcurse pînă în prezent au permis formarea unei industrii de medicamente care, la nivelul anului 1986, a realizat un număr de peste 800 sortimente de uz uman și care asigură necesarul în proporție de peste 95%.

Pentru dezvoltarea producției de îngrășăminte chimice în România, în prezent eforturile sînt îndreptate spre îmbunătățirea continuă a structurii acestora, a raportului între conținutul de azot, fosfor și potasiu. În același timp, se va realiza îmbunătățirea sortimentelor destinate tuturor culturilor și se va trece la producția de îngrășăminte cu microelemente. În general se va da prioritate creșterii producției celor care au un conținut ridicat în substanță activă (uree și superfosfat triplu). O dezvoltare însemnată a cunoscut fabricația de antidăunători, îndeosebi erbicidele, care sînt cele mai solicitate nu numai pentru combaterea burueniilor, ci și pentru creșterea productivității muncii la lucrările din culturile prășitoare. La realizarea producției de pesticide, România ia în considerare alegerea celor mai indicate mijloace chimice pentru menținerea echilibrului biologic general.

Un rol de cea mai mare însemnătate în obținerea rezultatelor ce situează chimia și petrochimia românească pe un loc de frunte nu numai în ansamblul economiei naționale, ci și pe plan mondial, revine cercetării științifice și ingineriei tehnologice aflată sub îndrumarea de înaltă competență a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, savant de largă recunoaștere internațională, cercetarea științifică și ingineria tehnologică au fost orientate în direcțiile principale ale progresului tehnic și științific, lucrările abordate vizînd cu prioritate valorificarea superioară a resurselor naturale ale țării, crearea unor produse noi obținute prin tehnologii moderne și în condiții de competitivitate calitativă și economică, deschiderea de noi drumuri în domeniul surselor de energie, perfecționarea tehnologiilor existente. Datorită aportului cercetării științifice și ingineriei tehnologice, în cincinalul 1981—1985, producția industriei chimice și petrochimice, s-a realizat aproape în întregime pe baza tehnologiilor originale.

Ne exprimăm profunda satisfacție și gratitudine că prezența tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu în fruntea celui mai reprezentativ organism al științei și învățămîntului, într-un moment în care cercetarea științifică este chemată să aducă o importantă contribuție la progresul multilateral al societății românești, atestă recunoașterea unanimă a meritelor sale excepționale în conducerea și îndrumarea nemijlocită a activității din acest domeniu, semnifică marele prestigiu și aleasa prețuire de care se bucură în rîndul întregului popor, reprezintă chezășia sigură a înfăptuirii, la nivelul celor mai înalte exigențe a programelor stabilite de cel de-al XIII-lea Congres al partidului privind dezvoltarea, în continuare, a științei și școlii românești.

Pînă în anul 1988, un număr de 250 tehnologii urmează să fie aplicate pe măsura realizării şi punerii în funcţiune a obiectivelor de investiţii prevăzute în programul de dezvoltare a chimiei şi petrochimiei. Acestea se referă la toate domeniile de specialitate ale celor două industrii: polimeri, cauciucuri sintetice, coloranţi, pigmenţi intermediari, articole tehnice din cauciuc şi materiale plastice, detergenţi, auxiliari, pesticide şi intermediari, medicamente, biostimulatori, lubrifianţi, produse anorganice, catalizatori şi altele.

Puternica dezvoltare a industriei chimice şi petrochimice româneşti a impus şi pe piaţa internaţională produsele acestor ramuri ce sînt livrate astăzi prin intermediul a circa 1 200 de firme străine partenere în peste 110 ţări de pe toate continentele. Este totodată de menţionat îmbunătăţirea continuă a nomenclatorului de export în favoarea produselor cu un înalt grad de prelucrare şi de o deosebită calitate capabilă să se situeze la nivelul cerinţelor mondiale. De asemenea, se exportă tot mai mult tehnologii originale, echipamente şi instalaţii tehnologice complete.

Planul de producţie, cercetare ştiinţifică, dezvoltare tehnologică şi de introducere a progresului tehnic al celui de-al doilea an al cincinalului marchează încă un pas în direcţia creşterii gradului de complexitate a sarcinilor tehnico-ştiinţifice pe care ni le propunem pe măsura exigenţelor mereu mai complexe ale dezvoltării economiei, ale perfecţionării vieţii sociale.

În industria chimică şi petrochimică se prevede realizarea de soluţii pentru valorificarea cît mai adîncă a produselor grele petroliere şi a ţiţeiurilor sulfuroase, obţinerea de hidrocarburi din cărbuni cu putere calorifică reduse, conversia metanolului în olefine şi aromate, accentuarea gradului de chimizare, a gazelor naturale, a gudroanelor de cocserie şi a altor subproduse rezultate din procesele petrochimice. În producţia cauciucurilor sintetice se vor afirma procedee noi, ca polimerizarea în bloc, polimerizarea stereospecifică din amestecuri de hidrocarburi nesaturate, polimerizarea cu catalizatori superactivi. Se vor dezvolta cercetările în domeniul elastomerilor termoplastici, al fibrelor sintetice termostabile, se va urmări obţinerea de noi sortimente de polimeri cu caracteristici speciale ca tehnopolimeri etc. În chimia anorganică se vor extinde cercetările pentru producţia de acizi, baze şi săruri prin tehnologii caracterizate de consumuri reduse de energie. Vor intra în circuitul productiv noi materii prime, se vor asimila noi materiale cu proprietăţi fizice şi chimice deosebite.

Din iniţiativa secretarului general al partidului, în anul 1986 a început cea mai cuprinzătoare acţiune de perfecţionare a organizării şi modernizare a proceselor de producţie pe care a cunoscut-o industria românească. În ministere centrale şi întreprinderi s-a desfăşurat o intensă activitate pentru identificarea celor mai potrivite măsuri menite să modernizeze fluxurile tehnologice de fabricaţie, să îmbunătăţească pregătirea tehnică a producţiei, să determine organizarea mai bună a gospodăririi materiilor prime şi energiei şi recircularea economică a acestora, să ridice nivelul de calificare a forţei de muncă. În numele tuturor oamenilor muncii din industria chimică şi petrochimică, ţinem să exprimăm şi pe această cale, tovarăşului Nicolae Ceauşescu cele mai vii mulţumiri pentru această iniţiativă cutezătoare, profund înnoitoare pentru toate sectoarele de activitate, prin care revoluţia tehnico-ştiinţifică contemporană pătrunde puternic şi nemijlocit în toate locurile de muncă, pentru participarea sa nemijlocită la orientarea programelor de măsuri ale ministerelor, precum şi ale unor centrale şi întreprinderi reprezentative.

Prevederile planului pentru perioada 1986—1990 şi pînă în anul 2000 — izvorîte dintr-o profundă cunoaştere a raportului dintre cerinţe şi posibilităţi din dorinţa nestrămutată de a ridica patria noastră pe o nouă treaptă de progres şi civilizaţie — reflectă cu putere concepţia preşedintelui Nicolae Ceauşescu, rezultat al împletirii gîndirii sale novatoare cu studiul atent prospectiv al acţiunii legilor obiective ale dezvoltării sociale, a întregii evoluţii a vieţii internaţionale. Secretarului general al partidului nostru îi revine marele merit de a şti să îmbine organic aceste elemente în condiţiile contactului permanent cu masele de oameni ai muncii din ţara noastră şi ale consultării acestora în toate problemele care privesc amplificarea cerinţelor de calitate, competivitate, eficienţă — factori calitativi ai strategiei dezvoltării economiei româneşti.

Îndeplinirea planului pe 1987 şi pe întregul cincinal reprezintă pentru întregul colectiv al chimiştilor şi petrochimiştilor un răspuns ferm, o deplină angajare pentru realizarea sarcinilor ce le revin din hotărîrile Congresului al XIII-lea al partidului. Urmînd exemplul eroicei vieţi de muncă şi luptă revoluţionară ale secretarului general al partidului, preşedintele Republicii, tovarăşul Nicolae Ceauşescu, chimiştii şi petrochimiştii din întreaga ţară vor acţiona cu toate forţele şi energiile creatoare pentru înfăptuirea exemplară a planurilor şi programelor de dezvoltare economică şi socială a ţării, pentru creşterea continuă a prosperităţii patriei noastre socialiste, afirmarea demnă a României în rîndul naţiunilor lumii, pentru triumful idealurilor de pace, libertate, independenţă şi progres al omenirii.

Cu prilejul aniversării zilei de naştere şi a peste cinci decenii de amplă, intensă şi rodnică activitate revoluţionară, gîndurile tuturor oamenilor muncii din industria chimică şi petrochimică se îndreaptă cu vie recunoştinţă şi aleasă preţuire către tovarăşul Nicolae Ceauşescu, ctitorul României Socialiste moderne, adresîndu-i din adîncul inimii cele mai calde urări de sănătate, multă putere de muncă, pentru a conduce cu aceeaşi strălucire partidul şi poporul român spre noi şi tot mai multe victorii pe calea luminoasă a socialismului şi comunismului.

Asemenea întregului nostru popor, chimiştii şi petrochimiştii României Socialiste îi doresc ilustrului conducător al partidului şi statului nostru, viaţă lungă şi fericită, plină de satisfacţii şi împliniri, împreună cu tovarăşa Elena Ceauşescu, cu toţi cei dragi şi apropiaţi.

„La mulţi ani!"

Contribuţii de valoare deosebită la progresul ştiinţei româneşti şi universale

Primele zile ale acestui an au fost marcate de numeroase şi emoţionante dovezi ale dragostei şi stimei pe care întregul popor român le poartă tovarăşei Elena Ceauşescu, pentru strălucita sa activitate pusă consecvent în slujba progresului continuu al ţării, înfăptuirii celor mai nobile idealuri ale naţiunii noastre socialiste.

Lor li s-a adăugat, ca ample ecouri venite din diferite zone ale globului, o largă suită de manifestări ale înaltei aprecieri de care se bucură pe plan mondial proeminenta personalitate a tovarăşei academician doctor inginer Elena Ceauşescu, vasta, multilaterala şi rodnica sa activitate în plan ştiinţific, politic şi social. Dintre acestea, reţin atenţia, în mod special, festivităţile prilejuite nu de mult de lansarea în R. D. Germană şi Elveţia a volumului „Cercetări în chimia şi tehnologia polimerilor". Ediţia în limba germană a acestei valoroase lucrări se adaugă versiunilor apărute în limbile italiană şi greacă, reflectînd interesul deosebit manifestat în cercurile ştiinţifice din numeroase ţări faţă de opera eminentului savant român, larg cunoscută şi apreciată pe toate continentele.

Recentele apariţii editoriale pun în lumină laborioasa activitate desfăşurată de cel mai prestigios reprezentant al ştiinţei româneşti, tovarăşa academician doctor inginer Elena Ceauşescu, în domeniul creaţiei ştiinţifice originale, orientării cu prioritate a acesteia spre soluţionarea celor mai importante probleme ridicate de dezvoltarea şi modernizarea în ritm rapid a economiei naţionale, ca şi în sfera organizării întregului sistem de cercetare ştiinţifică şi inginerie tehnologică, în coordonarea învăţămîntului şi culturii din România.

Publicarea în aceste ţări a celui de-al patrulea volum din seria consacrată de tovarăşa academician doctor inginer Elena Ceauşescu elucidării unor probleme fundamentale şi unor aspecte aplicative din domeniul chimiei macromoleculare reflectă, de asemenea, preţuirea deosebită acordată peste hotare contribuţiei de înaltă valoare a eminentului savant român la progresul chimiei, atît ca ştiinţă cît şi ca industrie, la adîncirea cunoaşterii ştiinţifice în general, la definirea căilor şi aplicarea celor mai eficiente măsuri de utilizare a cuceririlor geniului uman exclusiv în folosul păcii, al progresului şi bunăstării popoarelor.

Primele trei volume din seria monografică amintită — „Cercetări în domeniul sintezei şi caracterizării compuşilor macromoleculari", „Polimerizarea stereospecifică a izoprenului" şi „Noi cercetări în domeniul compuşilor macromoleculari" — au stîrnit un viu interes în rîndul specialiştilor din diverse ţări ale lumii, ceea ce a determinat traducerea lor în limbile rusă, germană, engleză, franceză, italiană, spaniolă, greacă, olandeză, chineză, japoneză şi coreeană.

Acest ultim volum înmănunchează rezultatele studiilor şi cercetărilor întreprinse în ultimii ani de tovarăşa academician doctor inginer Elena Ceauşescu, împreună cu colectivul de specialişti pe care l-a format şi îl conduce, cuprinzînd o selecţie a celor mai noi şi interesante realizări într-o arie largă de preocupări din domeniul polimerilor.

Subliniind locul important acordat în volum aspectelor fundamentale, semnatarul prefeţei lucrării apărute în R. D. Germană, profesor doctor Lothar Kolditz, membru al Academiei de Ştiinţe, relevă că, totodată, în ceea ce priveşte utilizarea produselor finite obţinute, se indică soluţii care să realizeze o înnobilare a polimerilor, şi prin aceasta, sporirea valorii lor de întrebuinţare şi lărgirea sortimentelor de materiale polimerice. Evocînd datele de referinţă din biografia tovarăşei Elena Ceauşescu, autorul prefeţei arată că reputatul om de ştiinţă român îmbină activitatea ştiinţifică cu cea în plan politic şi social, la un nivel înalt de răspundere şi competenţă, subliniind că recunoaşterea importanţei acestei activităţi s-a regăsit în conferirea a numeroase dis-

politica estera

Elena Ceausescu personaggio politico di stato e scienziato

Elena Ceausescu

Un'attività svolta come sintesi creatrice tra le responsabilità politiche e quelle scientifiche

Militante politico, personaggio di stato, scienziato. Tre aspetti di una sola persona, di una prestigiosa personalità: Elena Ceausescu, la compagna della stima e della considerazione di tutta la nazione romena. Per il suo compleanno — il 7 gennaio — il tradizionale «La multi ani» (augurio specifico rumeno) che le rivolgono i suoi connazionali, è accompagnato ad un caloroso omaggio, in segno di riconoscenza per il suo contributo speciale al progresso della Romania.

Negli anni della ricostruzione nell'impeto dell'accanita lotta antifascista, Elena Petrescu aveva conosciuta a Nicolae Ceausescu e a Elena Ceausescu.

Trovatasi nelle prime file tra

TRIBUNA ECONOMICA

GIORNALE DI POLITICA ECONOMIA FINANZA

SETTIMANALE LIRE 650 ANNO 37 NUOVA SERIE N. 26/1986 SPED. AB

l'elevamento del livello delle conoscenze scientifiche e culturali. Un esempio, particolarmente significativo, è la concezione personale di Elena Ceausescu in ciò che riguarda la fabbricazione del caucciù poliisoprenico.

Questo metodo originale, come molti altri, è stato applicato con buoni risultati anche in pratica. Ella è diventata anche membro titolare dell'Accademia della R.S. Romania e membro del Comitato Politico Esecutivo del Comitato

tincţii româneşti şi străine, în alegerea sa ca membru de onoare a unor prestigioase foruri academice sau institute de învăţămînt superior din diferite ţări ale lumii.

Referindu-se la recenta apariţie editorială, autorul prefeţei relevă că aceasta „este de un deosebit folos, mai ales pentru chimiştii şi tehnologii din domeniul polimerilor, dar ea oferă rezultate şi teme de studiu de mare interes şi reprezentanţilor altor sectoare ale chimiei, putînd astfel contribui în mod substanţial la dezvoltarea colaborării dintre ţările noastre".

Profesor doctor Lothar Kolditz a reliefat înalta valoare ştiinţifică şi practică a lucrării „Cercetări în chimia şi tehnologia polimerilor", punînd în evidenţă contribuţia deosebită a tovarăşei Elena Ceauşescu la aplicarea, în România şi în alte ţări, a rezultatelor cercetărilor efectuate în acest important domeniu.

La rîndul său, profesor doctor Horst Frommett, membru corespondent al Academiei de Ştiinţe a R.D.G., şef de secţie la Institutul Central pentru Chimie Anorganică al Academiei de Ştiinţe, prezent la festivitatea desfăşurată la Berlin cu ocazia lansării versiunii în limba germană, a relevat faptul

că noul volum va fi de utilitate deosebită oamenilor de ştiinţă din ţara sa pentru continuarea cercetărilor în domeniul polimerilor. El a subliniat noul stadiu în care se află cercetările din această sferă de activitate şi contribuţia de excepţională însemnătate a tovarăşei Elena Ceauşescu la aplicarea nemijlocită în producţie a rezultatelor acestora.

„Editarea în Republica Democrată Germană a acestei cărţi de mare valoare — s-a arătat în continuare — reprezintă o însemnată contribuţie la dezvoltarea colaborării dintre Academia de Ştiinţe a R.D.G. şi Academia Republicii Socialiste România, dintre institutele noastre de cercetări şi de învăţămînt superior".

Festivitatea lansării noului volum a reliefat interesul viu manifestat de specialişti faţă de lucrarea „Cercetări în chimia şi tehnologia polimerilor", dînd expresie, în acelaşi timp, preţuirii pe care o poartă tovarăşei academician doctor inginer Elena Ceauşescu cei ce muncesc în domeniul cercetării ştiinţifice şi învăţămîntului în ţara prietenă.

Primirea deosebit de caldă de care s-a bucurat în R. D. Germană apariţia acestei lucrări şi-a găsit o semnificativă reflectare şi în numeroasele relatări elogioase consacrate evenimentului de către presa din această ţară.

Un interes la fel de larg l-a prezentat apariţia volumului „Cercetări în chimia şi tehnologia polimerilor" şi în Elveţia. Lansarea lucrării a prilejuit desfăşurarea la Basel a unei festivităţi în cadrul căreia au luat cuvîntul prof. dr. Clement Broger, din partea Consiliului ştiinţific al Institutului de Biochimie şi Biologie Moleculară al Universităţii din Berna, prof. dr. H. R. Thür, directorul Editurii „Birkhäuser", prof. dr. Ferdinand Poli, preşedintele Asociaţiei de Prietenie Elveţia—România.

Punînd în evidenţă activitatea complexă, de înaltă responsabilitate pe care tovarăşa Elena Ceauşescu o desfăşoară în conducerea de partid şi de stat, în domeniul coordonării cercetării ştiinţifice, învăţămîntului şi culturii din România, vorbitorii au reliefat munca sa asiduă, încununată de rezultate excepţionale, pe tărîmul cercetărilor fundamentale şi aplicative din sectorul de interes economic tot mai ridicat al polimerilor.

Cu contribuţia personală a eminentului om de ştiinţă — s-a subliniat în cursul festivităţii —, eforturile româneşti de cercetare în domeniul chimiei au dus la elaborarea a numeroase tehnologii noi, ale căror noutate şi eficienţă au fost recunoscute prin brevete atît în România, cît şi în străinătate, fiind folosite în mod curent în unităţile industriei chimice româneşti. A fost relevat faptul că ilustrul savant român este profund ataşat cauzei păcii, a cooperării internaţionale în domeniile ştiinţei, învăţămîntului şi culturii, sub conducerea sa de înaltă competenţă Consiliul Naţional al Ştiinţei şi Învăţămîntului promovînd activ o politică de conlucrare rodnică cu organisme similare din alte ţări, fără deosebire de sistem social-economic.

S-a dat o înaltă apreciere intensei activităţi a tovarăşei academician doctor inginer Elena Ceauşescu în fruntea Comitetului Naţional Român „Oamenii de ştiinţă şi pacea", care este consacrată întăririi unităţii de acţiune a oamenilor de ştiinţă din întreaga lume, pentru ca rezultatele creaţiei ştiinţifice să nu mai fie folosite ca mijloace de distrugere, ci numai în folosul progresului şi prosperităţii popoarelor, al înfăptuirii năzuinţelor de libertate şi independenţă naţională, de înţelegere, cooperare şi pace ale omenirii.

Referindu-se la volumul „Cercetări în chimia şi tehnologia polimerilor", vorbitorii au pus în lumină valoarea ştiinţifică de excepţie a lucrării, în contextul mai larg al problemelor ce se ridică în faţa cercetătorilor din domeniul chimiei, complexitatea deosebită a subiectului tratat. S-a apreciat că, în condiţiile actuale, în care tematica abordată face obiectul unei intense competiţii internaţionale, volumul apărut recent în Elveţia aduce contribuţii de mare valoare la cunoaşterea şi dezvoltarea tehnologiei polimerilor, la progresul chimiei macromoleculare în general. A fost remarcat faptul că lucrarea se distinge printr-o mare densitate şi bogăţie de informaţii, prin diversitatea modalităţilor de abordare şi claritate deosebită a expunerii, prezentînd un mare interes pentru specialişti, ca o operă de referinţă în domeniul respectiv. S-a menţionat că lansarea volumului reprezintă un moment important pentru oamenii de ştiinţă elveţieni şi, totodată, o expresie a înaltei preţuiri de care se bucură ştiinţa românească pe plan internaţional.

Salutînd apariţia în Elveţia a volumului „Cercetări în chimia şi tehnologia polimerilor", vorbitorii au subliniat că acest important eveniment ştiinţific reprezintă şi o contribuţie de seamă la adîncirea relaţiilor de prietenie dintre cele două ţări.

★

Ample articole omagiale referitoare la personalitatea tovarăşei academician doctor inginer Elena Ceauşescu, la multilaterala şi prodigioasa sa activitate au apărut, totodată, şi în diverse ziare şi reviste de peste hotare.

Astfel, în articolul intitulat „Cînd politica devine ştiinţă. Sărbătorind pe Elena Ceauşescu" cotidianul italian „Il Corriere di Roma" scrie, între altele: „O istorie tumultuoasă este, de regulă, creatoare de eroi. Cea a poporului român nu face excepţie.

Istoria modernă a României înscrie, în luminoase pagini, numele Elenei Ceauşescu. Un om a cărui viaţă exemplară este dăruită ţării sale, poporului său. O personalitate complexă înzestrată cu vocaţia şi forţa de a uni, într-o singură existenţă, pe militantul politic, pe omul de stat şi pe savant".

Vocaţia de militant politic — se relevă în articol — şi-a afirmat-o încă din anii grei ai perioadei interbelice, cînd lupta antifascistă devenea în România acelor ani tot mai puternică, tot mai intensă.

După ce sînt evocate date de referinţă ale biografiei de excepţie a tovarăşei Elena Ceauşescu, în articol se arată că bogata sa activitate politică s-a împletit cu cea de cercetare ştiinţifică, domeniu în care s-a remarcat prin contribuţii de seamă la dezvoltarea chimiei româneşti, prin elaborarea unor tehnologii moderne, multe dintre ele fiind premiere pe plan mondial.

Lucrările academicianului Elena Ceauşescu — relevă în continuare ziarul — sînt bine cunoscute, întrucît au fost traduse în numeroase ţări din Europa şi din alte continente. Ele sînt încununate de aprecieri elogioase şi de numeroase titluri academice şi alte importante distincţii, ce i-au fost acordate în semn de recunoaştere a aportului său important la progresul chimiei contemporane, al ştiinţei în general.

Calităţile de militant politic ale Elenei Ceauşescu, afirmate pe baricadele luptei antifasciste, dezvoltate continuu în anii construcţiei României noi, sînt valorificate în prezent printr-o prestigioasă contribuţie la elaborarea şi înfăptuirea programelor de dezvoltare economico-socială a ţării.

În încheierea acestui amplu articol, cotidianul italian relevă: ca preşedinte al Comitetului Naţional Român „Oamenii de ştiinţă şi pacea", Elena Ceauşescu militează pentru afirmarea şi dezvoltarea vocaţiei paşnice a oamenilor de ştiinţă, pentru activa lor participare la înfăptuirea dezarmării, îndeosebi a dezarmării nucleare, la realizarea unui climat de securitate, de pace şi colaborare între naţiuni. Alegerea Elenei Ceauşescu în fruntea acestui organism care, încă de la înfiinţare, a dobîndit o binemeritată autoritate, semnifică atît stima şi înalta apreciere de care se bucură în rîndul oamenilor de ştiinţă din ţara sa, cît şi larga recunoaştere a valorii demersurilor ce le întreprinde pentru ca în lumea contemporană ştiinţa să acţioneze în folosul progresului şi civilizaţiei, în folosul oamenilor, al vieţii.

La rîndul său, revista italiană „Tribuna economică" a publicat un articol omagial sub titlul „Elena Ceauşescu — personalitate politică şi om de ştiinţă".

Militant politic, personalitate de stat, om de ştiinţă — se spune în articol — sînt trei aspecte care definesc o prestigioasă personalitate — Elena Ceauşescu — o femeie ce militează în ţara sa pentru demnitatea femeilor, pentru participarea lor activă la viaţa politică, la conducerea societăţii. Trecînd în revistă principalele date biografice ale prestigiosului savant român, revista a subliniat amplele acţiuni antifasciste desfăşurate în perioada interbelică, culminînd cu marea manifestaţie de la 1 Mai 1939, la a cărei organizare tovarăşului Nicolae Ceauşescu şi tovarăşei Elena Ceauşescu le-a revenit rolul hotărîtor.

Situîndu-se în primele rînduri ale celor ce reconstruiau România — se menţionează în articol — Elena Ceauşescu a înţeles un adevăr profund: că înfăptuirea acestei opere constructive cerea devotament, abnegaţie, sacrificiu total şi, totodată, contribuţia activă a învăţămîntului public, a ştiinţei şi culturii.

Activitatea desfăşurată, ca sinteză creatoare a responsabilităţilor personalităţii politice şi preocupărilor omului de ştiinţă, a găsit teren activ de valorificare în condiţiile progresului multilateral al României în anii de după Congresul al IX-lea al Partidului Comunist Român.

DINU ZĂVOIANU
IULIA CONTINEANU
SPIRIDON MOGA-GHEORGHE
DUMITRU I. MARCHIDAN

Structura și reactivitatea nitrililor

II. Reacții de condensare a metil- și dimetilfenilacetonitrililor cu aldehide aromatice substituite

C.Z.: 541.6:547.239.2

În vederea găsirii unor relații între structura și reactivitatea nitrililor, s-au stabilit căldurile de formare și de reacție a unor nitrili alfa-, beta-nesaturați, derivați de la benzilidenfenilacetonitril și obținuți prin reacția 2-metil- și 2,5-dimetilfenilacetonitrililor cu benzaldehide substituite. Se constată că structura moleculară are influență asupra căldurilor de reacție a nitrililor studiați.

In order to find the relation between the structure and the reactivity of nitriles, the forming and the reaction heat were determined for unsaturated alpha-beta-nitriles from benzyliden-phenylacetonitriles and obtained by the reaction of 2-methyl, and 2,5-dimethylphenylacetonitriles with substituted benzaldehydes. The molecular structure influences the reaction heat of the studied nitriles.

С целью установить взаимосвязь между структурой и реакционноспособностью нитрилов были определены теплоты образования и реакции новых альфа-, бета-ненасыщенных нитрилов, производных бензилиден-фенилацетонитрила, полученных реакцией 2-метил-и 2,5-диметил-фенилацетонитрилов с замещенными бензальдегидами. Констатируется, что молекулярная структура влияет на теплоты реакции изученных нитрилов.

Într-o serie de note anterioare [1—4] s-a studiat comportarea în reacția de hidroliză alcalină a unor serii de nitrili α, β nesaturați, punîndu-se în evidență influența exercitată de către electronii π asupra constantelor de viteză de hidroliză și a parametrilor de activare. În cadrul notelor [5—8] s-au pus în evidență influențele pe care le prezintă substituenții respingători sau atrăgători de electroni, asupra reacției de hidroliză alcalină a nitrililor asupra valorilor căldurilor de combustie și, implicit, de formare. Rezultatele obținute au fost folosite atît din punct de vedere aplicativ, cît și teoretic [9—10].

Extinderea cercetărilor privind căldurile de reacție la obținerea unor benzilidenfenilacetonitrili au confirmat constatările anterioare, conform cărora stabilitatea moleculară poate fi influențată de efectele electronice ale substituenților din moleculă [11]. Se menționează că benzilidenfenilacetonitrilii sînt stabilizatori termici pentru macromolecule de înaltă polimerizare, ce conțin halogen, cum ar fi policlorura de vinil [12].

În continuarea cercetărilor, în această lucrare se prezintă date privind căldurile de reacție rezultate la condensarea metil- și dimetilfenilacetonitrililor cu aldehide aromatice substituite.

Cunoscînd valorile căldurilor de formare, se pot obține date privind tăria legăturilor chimice, energia de rezonanță, energia legăturilor π la sistemele aromatice și energiile de rețea. Din valorile căldurilor de combustie pot fi determinate căldurile de formare, cu ajutorul cărora pot fi calculate căldurile de reacție *.

Căldura de formare a unei substanțe avînd o formulă generală $C_aH_bN_cO_d$ se determină din căldura sa de combustie $\Delta_c H°$(298,15 K) conform legii lui Hess, utilizînd relația:

$$\Delta_f H°\,(298{,}15\ \text{K}) = -\Delta_c H°\,(298{,}15\ \text{K}) - a\,\Delta_f H°\,(CO_2;\ g;\ 298{,}15\ \text{K}) - b/2\,\Delta_f H°\,(H_2O;\ l;\ 298{,}15\ \text{K}) \quad (1)$$

în care:

$$\Delta_f H°\,(CO_2;\ g;\ 298{,}15\ \text{K}) = -393{,}51 \pm 0{,}13\ \text{kJ/mol}\ [14]$$

$$-94{,}051 \pm 0{,}031\ \text{kcal/mol}$$

$$\Delta_f H°\,(H_2O;\ l;\ 298{,}15\ \text{K}) = -285{,}83 \pm 0{,}042\ \text{kJ/mol}\ [14]$$

$$-68{,}315 \pm 0{,}01\ \text{kcal/mol}$$

constituie valori-standard pentru calculele termodinamice. Pe baza aceleiași legi termochimice a lui Hess, se poate calcula căldura de reacție $\Delta_r H°$ (298,15 K) asociată unui proces chimic:

$$\Delta_r H°\,(298{,}15\ \text{K}) = \Sigma\,\Delta_f H°\ (\text{produși};\ 298{,}15\ \text{K}) - \Sigma\,\Delta_f H°\ (\text{reactanți};\ 298{,}15\ \text{K}) \quad (2)$$

Conf. dr. chim. DINU ZĂVOIANU, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. chim. DUMITRU I. MARCHIDAN și chim. IULIA CONTINEANU, ICECHIM — București. Centrul de Chimie Fizică.
Dr. chim. SPIRIDON MOGA-GHEORGHE, ICECHIM — București, Institutul de Pesticide.

* În această lucrare au fost utilizate recomandările din Anexa IV la Manualul IUPAC [13].

Tabelul 1

CĂLDURI DE COMBUSTIE ŞI DE FORMARE ALE SUBSTANŢELOR STUDIATE

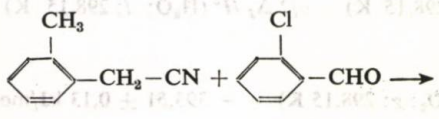
Nr. crt.	Denumirea substanţei	Formula brută	$\Delta_c H°$ (298,15 K)		$\Delta_f H°$ (298,15 K)	
			kcal/mol	kJ/mol*	kcal/mol	kJ/mol
1	2-Metilfenilacetonitril (2-MeFAN)	C_9H_9N	−1175,7	−4921	+21,9	+ 92
2	*o*-Clorbenzaldehidă (*o*-ClBA)	C_7H_5ClO	−805,5	−3372	−23,5	− 98
3	*o*-Clorbenziliden—2-metilfenilacetonitril (*o*-ClB—2-MeFAN)	$C_{16}H_{12}ClN$	−1965,8	−8229	+50,6	+212
4	*m*-Clorbenzaldehida (*m*-ClBA)	C_7H_5ClO	−803,8	−3365	−25,2	−105
5	*m*-Clorbenziliden—2-metilfenilacetonitril (*m*-ClB—2-MeFAN)	$C_{16}H_{12}ClN$	−1966,2	−8230	+51,6	+216
6	*o*-Nitrobenzaldehida (*o*-NBA)	$C_7H_5NO_3$	−795,8	−3331	−33,2	−139
7	*o*-Nitrobenziliden—2-metilfenilacetonitril (*o*-NB—2-MeFAN)	$C_{16}H_{12}N_2O_2$	−1954	−8180	+39,4	+165
8	*m*-Nitrobenzaldehida (*m*-NBA)	$C_7H_5NO_3$	−800,4	−3350	−28,6	−120
9	*m*-Nitrobenziliden—2-metilfenilacetonitril (*m*-NB—2-MeFAN)	$C_{16}H_{12}N_2O_2$	−1952,1	−8171	+37,5	+157
10	*p*-Nitrobenzaldehida (*p*-NBA)	$C_7H_5NO_3$	−792,7	−3318	−36,1	−151
11	*p*-Nitrobenziliden—2-metilfenilacetonitril (*p*-NB—2-MeFAN)	$C_{16}H_{12}N_2O_2$	−1955,6	−8186	+41	+172
12	2,5-Dimetilfenilacetonitril (2,5-diMeFAN)	$C_{10}H_{11}N$	−1329	−5563	+11	+ 46
13	*o*-Nitrobenziliden-2,5-dimetilfenilacetonitril (*o*-NB-2,5-diMeFAN)	$C_{17}H_{14}N_2O_2$	−2111,8	−8840	+34,9	+146
14	*m*-Nitrobenziliden-2,5-dimetilfenilacetonitril (*m*-NB—2,5-diMeFAN)	$C_{17}H_{14}N_2O_2$	−2109,5	−8830	+32,5	+136
15	*p*-Nitrobenziliden—2,5-dimetilfenilacetonitril (*p*-NB-2,5-diMeFAN)	$C_{17}H_{14}N_2O_2$	−2113,4	−8847	+36,5	+153

* În această lucrare 1 cal. = 4,186 J

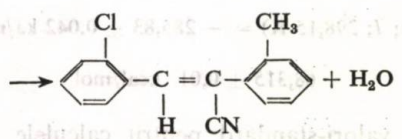
Valorile căldurilor de combustie şi de formare ale substanţelor luate în studiu sînt prezentate în tabelul 1. Pentru majoritatea substanţelor, semnul căldurii de formare este negativ. Călduri de formare pozitive posedă, în general, compuşii instabili. Valori ale căldurii de formare negative mari indică o stabilitate crescută a compuşilor respectivi.

Pentru determinarea căldurilor de reacţie aferente s-au calculat căldurile de formare cu ajutorul relaţiei (1). Valorile obţinute împreună cu valorile căldurilor de formare ale dioxidului de carbon (*g*) şi ale apei (*l*) au fost introduse în relaţia (2).

1. *Reacţia 2-metilfenilacetonitrilului (2-MeFAN) cu o-clorbenzaldehidă (o-ClBA):*



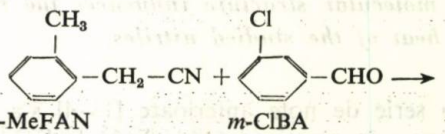
2-MeFAN *o*-ClBA



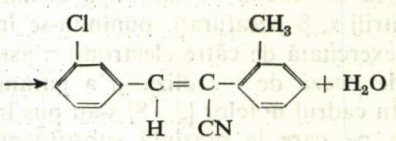
o-ClB—2-MeFAN

$\Delta_r H°$ (298,15 K) = [$\Delta_f H°$ (*o*-ClB—2—MeFAN; *s*; 298,15 K) + $\Delta_f H°$ (H_2O; *l*; 298,15 K)] − ($\Delta_f H°$ (2-MeFAN; *l*; 298,15 K) + $\Delta_f H°$ (*o*-ClBA; *l*; 298,15 K)/ = − 67 kJ/mol = = − 16,1 kcal/mol.

2. *Reacţia 2-metilfenilacetonitrilului (2-MeFAN) cu m-clorbenzaldehida (m-ClBA):*



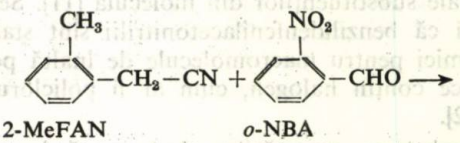
2-MeFAN *m*-ClBA



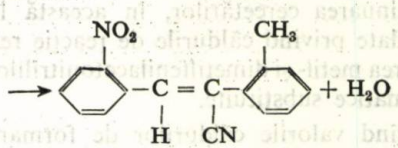
m-ClB—2-MeFAN

$\Delta_r H°$ (298,15K) = [$\Delta_f H°$ (*m*-ClB—2-MeFAN; *s*; 298,15K) + + $\Delta_f H°$ (H_2O; *l*; 298,15 K)] − [$\Delta_f H°$ (2-MeFAN; *l*; 298,15 K) + $\Delta_f H°$ (*m*-ClBA; *l*; 298,15 K)] = −56 kJ/mol = = − 13,4 kcal/mol.

3. *Reacţia 2-metilfenilacetonitrilului (2-MeFAN) cu o-nitrobenzaldehida (o-NBA):*



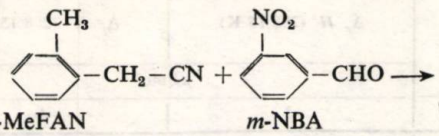
2-MeFAN *o*-NBA



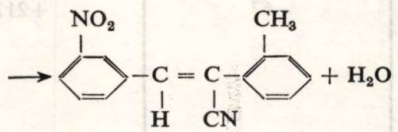
o-NB—2-MeFAN

$\Delta_r H°$ (298,15 K) = [$\Delta_f H°$ (*o*-NB—2-MeFAN; *s*; 298,15 K) + + $\Delta_f H°$ (H_2O; *l*; 298,15 K)] − [$\Delta_f H°$ (2-MeFAN; *l*; 298,15K) + $\Delta_f H°$ (*o*-NBA; *s*; 298,15 K)] = − 74 kJ/mol = = − 17,6 kcal/mol.

4. *Reacţia 2-metilfenilacetonitrilului (2-MeFAN) cu m-nitrobenzaldehida (m-NBA):*



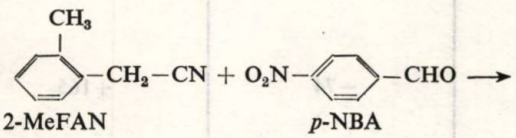
2-MeFAN *m*-NBA



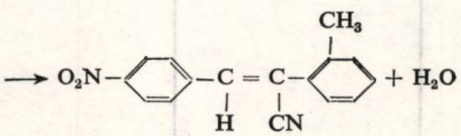
m-NB-2-MeFAN

$\Delta_r H°(298{,}15\ K) = [\Delta_f H°\ (m\text{-NB-2-MeFAN};\ s;\ 298{,}15\ K) + \Delta_f H°\ (H_2O;\ l;\ 298{,}15\ K)] - [\Delta_f H°\ (2\text{-MeFAN};\ l;\ 298{,}15\ K) + \Delta_f H°\ (m\text{-NBA};\ s;\ 298{,}15\ K)] = -101\ kJ/mol = -24{,}05\ kcal/mol.$

5. *Reacţia 2-metilfenilacetonitrilului (2-MeFAN) cu p-nitrobenzaldehida (p-NBA):*



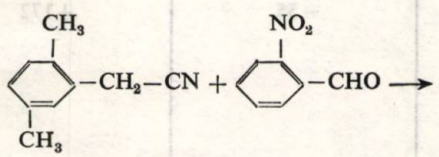
2-MeFAN *p*-NBA



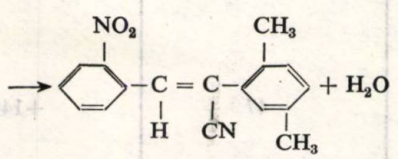
p-NB-2-MeFAN

$\Delta_r H°(298{,}15\ K) = [\Delta_f H°\ (p\text{-NB}-2\text{-MeFAN};\ s;\ 298{,}15\ K] + \Delta_f H°\ (H_2O;\ l;\ 298{,}15\ K)] - [\Delta_f H°\ (2\text{-MeFAN};\ l;\ 298{,}15\ K) + \Delta_f H°\ (p\text{-NBA};\ s;\ 298{,}15\ K)] = -55\ kJ/mol = -13{,}1\ kcal/mol.$

6. *Reacţia 2,5-dimetilfenilacetonitrilului (2,5-diMeFAN) cu o-nitrobenzaldehida (o-NBA):*



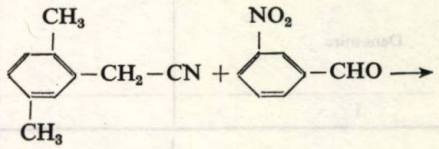
2,5-diMeFAN *o*-NBA



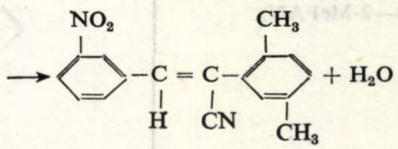
o-NB-2,5-diMeFAN

$\Delta_r H°(298{,}15\ K) = [\Delta_f H°\ (o\text{-NB-2,5-diMeFAN};\ s;\ 298{,}15K) + \Delta_f H°\ (H_2O;\ l;\ 298{,}15\ K)] - [\Delta_f H°\ (2{,}5\text{-diMeFAN};\ l;\ 298{,}15\ K) + \Delta_f H°\ (o\text{-NBA};\ s;\ 298{,}15\ K)] = -47\ kJ/mol = -11{,}2\ kcal/mol.$

7. *Reacţia 2,5-dimetilfenilacetonitrilului (2,5-diMeFAN) cu m-nitrobenzaldehida (m-NBA):*



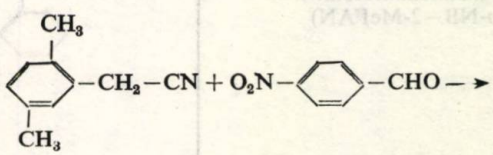
2,5-diMeFAN *m*-NBA



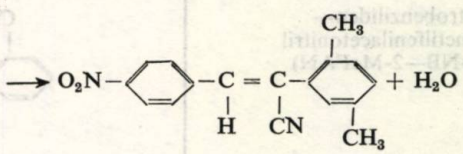
m-NB-2,5-diMeFAN

$\Delta_r H°(298{,}15\ K) = [\Delta_f H°(m\text{-NB-2,5-diMeFAN};\ s;\ 298{,}15\ K) + \Delta_f H°\ (H_2O;\ l;\ 298{,}15\ K)] - [\Delta_f H°\ (2{,}5\text{-diMeFAN};\ l;\ 298{,}15\ K) + \Delta_f H°\ (m\text{-NBA};\ s;\ 298{,}15\ K)] = -77\ kJ/mol = -18{,}5\ kcal/mol.$

8. *Reacţia 2,5-dimetilfenilacetonitrilului (2,5-diMeFAN) cu p-nitrobenzaldehida (p-NBA):*



2,5-diMeFAN *p*-NBA



p-NB-2,5-diMeFAN

$\Delta_r H°(298{,}15\ K) = [\Delta_f H°(p\text{-NB-2,5-diMeFAN};\ s;\ 298{,}15\ K) + \Delta_f H°\ (H_2O;\ l;\ 298{,}15\ K)] - [\Delta_f H°\ (2{,}5\text{-diMeFAN};\ l;\ 298{,}15\ K) + \Delta_f H°\ (p\text{-NBA};\ s;\ 298{,}15\ K)] = -28\ kJ/mol = -6{,}7\ kcal/mol.$

Datele obţinute pentru aceste reacţii sînt prezentate în mod sistematic în tabelul 2.

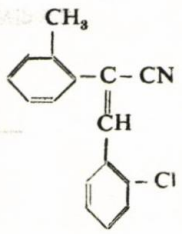
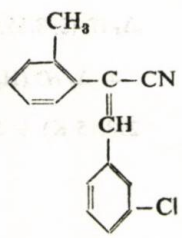
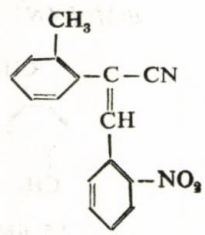
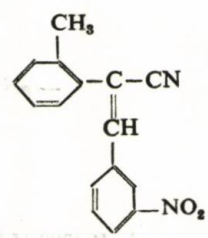
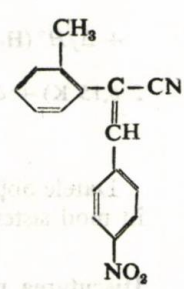
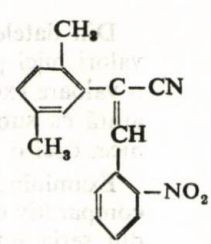
Discutarea rezultatelor

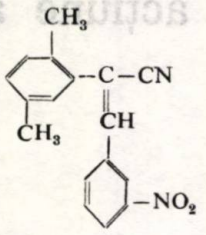
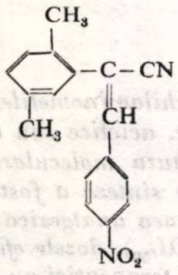
Din datele din tabelele 1 şi 2 se constată că unei valori mici pentru căldura de formare îi corespunde o valoare exotermă pentru căldura de reacţie, ceea ce arată că substanţele formate prezintă legături puternice, deci o mai mare stabilitate.

Examinînd termenii care conţin substituentul clor, comparativ cu termenii care conţin substituentul nitro din seria *o*-tolilacetonitrilului, se observă că substituentul nitro, în care are loc o suprapunere a efectelor

Tabelul 2

CĂLDURILE DE REACȚIE ȘI DE FORMARE ALE BENZILIDENFENILACETONITRILILOR SUBSTITUIȚI

Denumire	Formula	$\Delta_r H°$ (298,15 K)	$\Delta_f H°$ (298,15 K)
		kJ/mol	
1	2	3	4
o-Clorbenziliden—2-metilfenilacetonitril (*o*-ClB—2-MeFAN)		−67	+212
m-Clorbenziliden—2-metilfenilacetonitril (*m*-ClB—2-MeFAN)		−56	+216
o-Nitrobenziliden—2-metilfenilacetonitril (*o*-NB—2-MeFAN)		−74	+165
m-Nitrobenziliden—2-metilfenilacetonitril (*m*-NB—2-MeFAN)		−101	+157
p-Nitrobenziliden—2-metilfenilacetonitril (*p*-NB—2-MeFAN)		−55	+172
o-Nitrobenziliden—2,5-dimetilfenilacetonitril (*o*-NB—2,5-diMeFAN)		−47	+146

1	2	3	4
m-Nitrobenziliden—2,5-dimetilfenilacetonitril (*m*-NB—2,5-diMeFAN)		−77	+136
p-Nitrobenziliden—2,5-dimetilfenilacetonitril (*p*-NB—2,5-diMeFAN)		−28	+153

atrăgătoare de electroni $-I$ şi $-E$ conduce la o stabilizare mai mare a moleculei, rezultînd valori puternic exoterme pentru căldura de reacţie. Totodată se constată că stabilizarea moleculei creşte de la izomerii para, la orto, şi la meta. În cazul nitrililor care conţin clor, valorile căldurilor de reacţie arată existenţa efectelor electronice antagoniste $-I$ şi $+E$. Efectul $+E$ se manifestă numai în cazul derivatului *o*-clor (căldură de reacţie mai exotermă).

O constatare interesantă poate fi făcută în cazul nitrililor derivaţi de la 2,5-dimetilfenilacetonitril. Valorile căldurilor de reacţie sînt mai mici decît în cazul derivaţilor analogi din seria *o*-tolilacetonitrililor, fapt datorat, probabil, efectului cumulativ $+I$ al celor două grupări metil din moleculă. În ceea ce priveşte stabilizarea moleculei, se constată şi în seria 2,5-dimetilfenilacetonitrilului o creştere de la poziţia para la orto şi la meta.

În concluzie rezultatele obţinute arată existenţa unei corelaţii între efectele electronice ale substituenţilor din moleculă şi stabilitatea moleculară.

Bibliografie

1. ZĂVOIANU, D., Chemistry, Oil and Gas in Romania, **4**, 1969, p. 16.
2. ZĂVOIANU, D., Analele Univ. Bucureşti, Ser. Ştiinţelor naturii **2**, 1971, p. 183.
3. ZĂVOIANU, D. şi CAVADIA, E., Rev. Chim. (Bucureşti), **22**, 1971, p. 464.
4. ZĂVOIANU, D. şi BORNAZ, C., Rev. Chim. (Bucureşti), **28**, 1977, p. 518.
5. CIOCĂZANU, I., DOGARU, V. şi ZĂVOIANU, D., Rev. Chim. (Bucureşti), **27**, 1976, p. 4.
6. CIOCĂZANU, I., DOGARU, V. şi ZĂVOIANU, D., Rev. Roumaine Chim. **22**, 1977, p. 369.
7. ZĂVOIANU, D., PERIŞANU, ST., MOGA-GHEORGHE, S., BORNAZ, C., GĂMAN, V. şi RĂDULESCU, A., Rev. Chim (Bucureşti), 33, 1982, p. 432.
8. ZĂVOIANU, D., PERIŞANU, ST., MOGA-GHEORGHE, S., BORNAZ, C., Rev. Chim. (Bucureşti), **34**, 1983, p. 987.
9. ZĂVOIANU, D., MOGA-GHEORGHE, S., şi CUZA OLGA., Rev. Chim. (Bucureşti), **36**, 1985, p. 389.
10. BÉJAUD, M., MION, L., TAILLADES, J. şi COMMEYRAS, A., Tetrahedron, **31**, 1975, p. 403.
11. ZĂVOIANU, D., CONTINEANU, I. MOGA-GHEORGHE, S. şi MARCHIDAN, D. I., Rev. Chim. (Bucureşti), 37, nr. 12, 1986, p. 1055.
12. HOFFMANN, K., KLEIN, W., ROSENBERG, A., Brevet R.F.G. 906997, 1954.
13. * * * Rev. Chim. (Bucureşti), **36**, 1985, p. 762.
14. * * * Rev. Chim. (Bucureşti), **32**, 1981, p. 396.

Intrat în redacţie: 17.I.1986

recenzii

V. TAMAS şi G. NEAMŢU: **„Pigmenţi carotenoidici şi metaboliţi"**. Vol. I şi II. Ed. CERES Bucureşti, 1986, 265 şi 244 pag.

Structurată în două volume, lucrarea cu caracter monografic a celor doi specialişti clujeni are la bază o experienţă proprie îndelungată şi utilizarea exhaustivă a literaturii de specialitate.

Pornind de la realitatea că atît pigmenţii carotenoidici cît şi metaboliţii lor sînt compuşi netoxici pentru celula vie, se insistă asupra cîmpului lor larg de utilizare în chimia alimentară, în zootehnie, în industria farmaceutică, cosmetică şi în medicină.

Cuprinzînd 8 capitole (Introducere; Clasificare, structură chimică, nomenclatură şi configuraţia carotenoidelor şi metaboliţilor lor; Distribuţia pigmenţilor carotenoidici şi a metaboliţilor în plante şi animale; Proprietăţi fizice şi chimice generale ale carotenoidelor şi metaboliţilor lor; Extracţia, separarea, identificarea şi dozarea carotenoidelorf şi a metaboliţilor lor din plante şi animale; Biosinteza „de novo" a carotenoidelor Factorii care influenţează biosinteza pigmenţilor carotenoidici; Catabolismul şi biotransformarea carotenoidelor şi cataboliţilor în plante şi animale), primul volum tratează cu o deosebită competenţă problemele referitoare la chimia şi biochimia pigmenţilor carotenoidici şi a metaboliţilor acestora.

Structurat în trei capitole mari, volumul al II-lea cuprinde funcţiile şi utilizările pigmenţilor carotenoidici şi ale metaboliţilor lor. Sînt tratate în mod amănunţit aspectele referitoare la natura chimică şi proprietăţile cromoproteinelor, la izolarea şi purificarea lor, precum şi la rolul lor biologic. Volumul cuprinde, de asemenea, adevărate „reţete" de utilizare a pigmenţilor carotenoidici şi a metaboliţilor acestora.

Lucrarea beneficiază de două anexe, care cuprind denumirea uzuală, nomenclatura principalelor carotenoide naturale, precum şi structura moleculară a acestora. Cele două volume beneficiază de condiţii grafice deosebite, fiind realizate la un înalt nivel ştiinţific. În acelaşi timp, lucrarea reprezintă prima monografie românească referitoare la pigmenţii carotenoidici, fiind deosebit de utilă şi valoroasă.

R. GIURCĂ

MIRCEA IOVU
PASCAL MAHARA
AURELIA CRISTEA
MARNELI ANGHELIKI

Noi cicloalchilaminometileneteri cu acțiune analgezică

C.Z.: 542.951.4:615.78

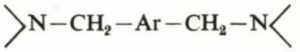
Au fost sintetizați noi cicloalchilaminometileneteri prin reacția Mannich dintre amine secundare, aciclice sau ciclice, aldehidă formică și un cicloalcanol. Structura moleculară a noilor compuși dedusă din ecuațiile reacțiilor de sinteză a fost confirmată de spectrele în infraroșu. Testînd acțiunea analgezică și toxicitatea acută, s-au stabilit dozele letale medii (DL_{50}), dozele eficiente medii (DE_{50}) și indicii terapeutici (IT). Indicii terapeutici au avut valori mai mari decît 10, valoarea minimă admisă.

New cycloalkyl aminomethylene ethers were synthetized by the Mannich reaction of secondary, non-cyclic or cyclic amines, formic aldehyde and cycloalkanol. The molecular structure of the new compounds deduced from the equations of the synthesis reaction was confirmed by the infrared spectra. By testing the analgesic action and the acute toxicity, the average lethal dosages (DL_{50}), the effective average dosages (DE_{50}) and the therapeutic indexes (IT) were determined. The therapeutic indexes were higher than 10, the minimal accepted value.

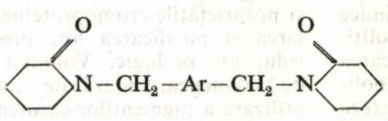
Были синтезированы новые циклоалкиламинометиленэфиры реакцией Манниха между вторичными аминами, ациклическими или циклическими, формальдегидом и циклоалканолом. Молекулярная структура новых соединений, выведенная из уравнений реакций синтеза была подтверждена ИК спектрами. Проверкой аналгезического действия и острой токсичности были установлены средние смертельные дозы (DL_{50}), средние действенные дозы (DE_{50}) и терапевтические показатели (IT). Терапевтические показатели имели величину больше чем 10, минимальная допустимая величина.

Sinteza unor noi aminometilencicloalchileteri

În lucrări anterioare [1, 2], au fost puse în evidență clase noi de compuși analgezici, caracterizați prin existența în molecula lor a unor nuclee aromatice legate prin intermediul unei grupe metilen de atomul de azot al unei amine secundare sau al unei lactame.

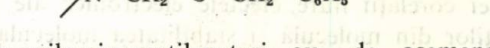


sau:



În noii compuși, cele două grupe menționate se află de două ori.

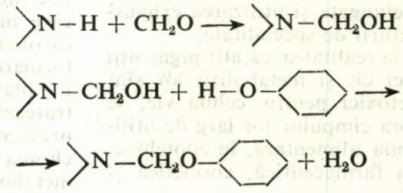
Considerînd responsabilă pentru acțiunea analgezică interacțiunea dintre electronii neparticipanți ai atomului de azot și electronii π ai nucleului benzenic s-au sintetizat și compuși în care locul radicalului aromatic a fost luat de oxigen, care ar putea exercita o acțiune similară [3]:



Noii benzilaminometileneteri au, de asemenea, acțiune analgezică, comparabilă cu a noraminofenazonei.

Pentru a verifica dacă radicalul benzil are vreo contribuție analgezică s-a trecut la sinteza unor cicloalchilaminometileneteri.

În acest scop, s-a folosit reacția Manich a aminelor secundare cu aldehida formică, iar hidroximetilenamina rezultată, în continuare este condensată cu un cicloalchil alcool:



Pentru eliminarea apei, s-a folosit carbonatul de sodiu anhidru care totodată catalizează și reacția.

Prof. dr. chim. MIRCEA IOVU, farm. PASCAL MAHARA, dr. farm. AURELIA CRISTEA, și farm. MARNELI ANGHELIKI, Institutul de Medicină și Farmacie — București. Facultatea de Farmacie.

Ca amine secundare, s-au utilizat dietilamina, diizopropilamina, piperidina şi morfolina, iar ca cicloalcooli, ciclopentanolul, ciclohexanolul şi un amestec de metilciclohexanoli izomeri.

Rezultate şi discuţii

În tabelele 1—3, sînt prezentate formulele de structură ale cicloalchilmetileneterilor, care au fost confirmate de analiza elementară cantitativă şi de spectrele în IR. De asemenea, sînt trecute rezultatele analizei elementare cantitative, temperatura de fierbere şi indicele de refracţie.

Spectrele în IR înregistrate la soluţii în tetraclorură de carbon cu un aparat Specord IR-75 sînt relativ simple, în moleculă existînd numai legături C—C, C—N, C—H şi C—O. În zona vibraţiilor de valenţă, este pusă în evidenţă existenţa grupelor metil şi metilen (fig. 1).

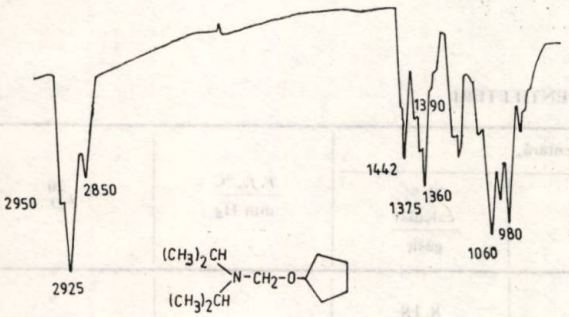


Fig. 1. Spectrul în IR al diizopropilaminometilenciclopentileterului.

De exemplu, în cazul diizopropilaminometilenciclopentileterului (fig. 1) este prezentă banda corespunzătoare vibraţiei de valenţă antisimetrică a grupelor metil la 2 950 cm^{-1} (valoare mai mică decît la hidrocarburi), banda vibraţiei de valenţă antisimetrică a grupei metilen la 2 925 cm^{-1} şi banda corespunzătoare vibraţiilor de valenţă νCH_2 simetrică la 2 850 cm^{-1}. Banda datorată vibraţiilor simetrice ale grupei CH_3 nu poate fi pusă în evidenţă întrucît, fiind mai puţin intensă, este acoperită de banda vibraţiilor de valenţă simetrice ale grupelor metilen de la 2 850 cm^{-1}.

În spectrul diizopropilaminometilenciclopentileterului, banda corespunzătoare vibraţiei de valenţă antisimetrică a grupei CH_3 este mai intensă decît cea corespunzătoare vibraţiei de valenţă a grupei CH_2 întrucît numărul grupelor metil este mai mic (fig. 1). Însă în cazul dietilaminometilenmetilciclopentileterilor (fig. 2), banda datorată νCH_3 as. este mai intens decît cea datorată νCH_2 as., întrucît numărul grupelor metil este mai mare.

În zona de amprentă, este prezentă banda corespunzătoare vibraţiilor de deformaţie ale grupelor CH_2, care se suprapune peste banda de vibraţie antisimetrică a grupei metil de la 1 442 cm^{-1}; banda datorată vibraţiei simetrice se află la 1 375 cm^{-1}.

De asemenea, iese în evidenţă banda de vibraţie de deformaţie a grupei metilen la 1 442 cm^{-1} mai intensă decît celelalte, întrucît numărul grupelor metilen este mai mare decît al grupelor metil.

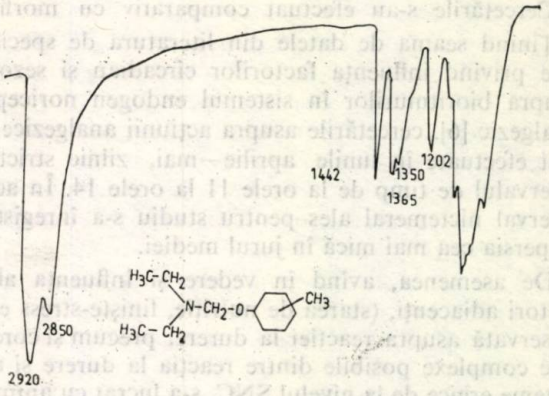


Fig. 2. Spectrul în IR al dietilaminometilenmetilciclohexileterului.

Caracteristic pentru noii compuşi este banda de la 1 060 cm^{-1} corespunzătoare grupei eterice, datorată vibraţiei de valenţă $\nu C—O—C$ antisimetrice. Banda corespunzătoare vibraţiei simetrice se află la valori mai mici şi este dificil de identificat.

Sinteza metilciclohexildiizopropilmetileneterului

Într-un flacon Erlenmeyer de 100 ml cu dop rodat, s-au introdus 22,8 g (1/5 moli) metilciclohexanol, 6 g (1/5 moli) aldehidă formică 37%, la care s-au adăugat 22,23 g (1/5 moli) de diizopropilamină. Se produce o reacţie exotermă.

Pentru eliminarea apei rezultate din reacţie, s-au adăugat 20 g Na_2CO_3 anh.

Balonul bine închis a fost supus unei agitări puternice, fiind plasat în căruciorul unui agitator vibraţional timp de 2 h după care, a doua zi, amestecul de reacţie a fost supus filtrării, pentru separarea carbonatului de sodiu. Filtratul a fost supus distilării la presiune redusă. S-a separat fracţiunea (cea mai grea) cu temperatura de fierbere 130—145°/15 mm. Au rezultat 12 g produs. Randament 26,3%. Fracţiunea mai uşoară conţine diaminometilen.

Ceilalţi compuşi au fost obţinuţi în condiţii similare.

Cercetări farmacologice experimentale

S-au efectuat cercetări privind acţiunea anlgezică şi toxicitatea acută a 10 cicloalchilaminometileteri, stabilind dozele letale medii (DL_{50}), dozele eficace medii (DE_{50}) şi indicii terapeutici (IT).

Modul de lucru

Testările s-au efectuat pe şoareci albi, în greutate medie de 20 ± 4 g.

Toxicitatea acută a fost urmărită timp de 72 h [4,5]. Pentru studiul acţiunii analgezice, s-au utilizat două teste, care explorează verigi diferite ale căilor sensibilităţii dureroase: stimulul chimic (acid acetic 0,6% administrat i.p. 0,1 ml/10 g corp şi stimulul caloric (apă caldă la 50°C, în care se imersează coada animalelor).

DE_{50} şi DL_{50} au fost determinate prin metoda grafică.

Compuşii au fost solubilizaţi în apă, cu acid clorhidric calculat echimolecular. Administrările au fost făcute pe cale i.p., în volume de 0,1 ml/10 g corp.

Cercetările s-au efectuat comparativ cu morfina.

Ţinînd seama de datele din literatura de specialitate privind influenţa factorilor circadian şi sezonal asupra bioritmurilor în sistemul endogen noriceptiv analgezic [6], cercetările asupra acţiunii analgezice au fost efectuate în lunile aprilie—mai, zilnic strict în intervalul de timp de la orele 11 la orele 14. În acest interval nictemeral ales pentru studiu s-a înregistrat dispersia cea mai mică în jurul mediei.

De asemenea, avînd în vedere şi influenţa altor factori adiacenţi, (starea de nutriţie, linişte-stress etc.) observată asupra reacţiei la durere, precum şi corelaţiile complexe posibile dintre reacţia la durere şi alte sisteme ergice de la nivelul SNC, s-a lucrat cu animale ţinute în laborator în aceleaşi condiţii şi cu aceiaşi perioadă de post.

Rezultate

Rezultatele cercetărilor farmacologice experimentale efectuate au verificat ipoteza de lucru. Acţiunea analgezică a fost pusă în evidenţă pentru toţi compuşii în testul stimulului noriceptiv-chimic, la doza de 10 mg/kg corp i.p. Au fost selecţionaţi patru compuşi cu acţiune analgezică peste 50% şi anume compuşii nr. 1,4,7 şi 8 (tabelele 1 şi 2).

Compuşii 1 şi 4 au avut acţiune analgezică remarcabilă şi în testul stimulului caloric (tabelul 4).

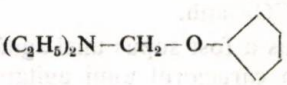
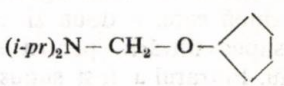
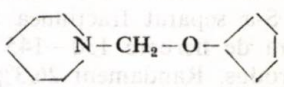
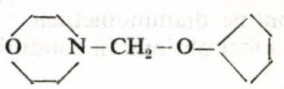
Dozele eficace medii analgezice (DE_{50}) stabilite în testul stimulului chimic au fost pentru compuşii selecţionaţi sub 10 mg/kg corp şoarece, i.p. (tabelul 5). Cea mai mică DE_{50} a avut-o compusul 4, şi anume, 3,758 mg/kg corp, morfina avînd în acelaşi test şi condiţii $DE_{50} = 0{,}8913$ mg/kg corp; potenţa analgezică relativă faţă de morfină a compusului nr. 4 a fost:

$$P = 0{,}8913 : 3{,}758 = 0{,}23 \ (\sim 1/4)$$

Toxicitatea acută a fost mai redusă faţă de morfină pentru compuşii 1 şi 4, ambii avînd radical morfolin (tabelul 6).

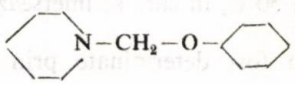
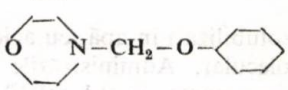
Tabelul 1

AMINOMETILENCICLOPENTILETERI

Nr. crt.	Formulă de structură	Analiză elementară, C % calculat / găsit	H % calculat / găsit	N % calculat / găsit	*T.f.*, °C / mm Hg	n_D^{20}
1	$(C_2H_5)_2N-CH_2-O-$ 	70,17 / 70,47	12,28 / 12,63	8,18 / 8,03	105—15/40	1,440
2	$(i\text{-}pr)_2N-CH_2-O-$ 	72,36 / 72,25	12,56 / 12,08	7,03 / 7,12	105—20/40	1,447
3		72,08 / 72,28	11,54 / 11,84	7,67 / 7,88	110—15/40	1,477
4		64,83 / 64,52	10,35 / 10,89	7,56 / 7,68	111—130/40	1,779

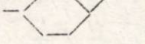
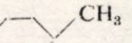
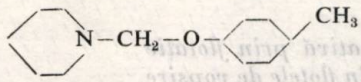
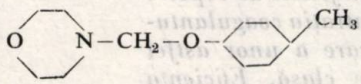
Tabelul 2

AMINOMETILENCICLOHEXILETERI

Nr. crt.	Formulă de structură	Analiză elementară C % calculat / găsit	H % calculat / găsit	N % calculat / găsit	*T..f.*, °C / mm Hg	n_D^{20}
5	$(C_2H_5)_2-N-CH_2-O-$	71,29 / 71,84	12,50 / 13,99	7,55 / 6,95	110—15/40	1,4491
6	$(i-pr)_2-N-CH_2O-$	73,23 / 73,56	12,67 / 12,03	6,57 / 6,47	130—45	1,445
7		72,97 / 72,80	11,74 / 11,30	7,09 / 7,27	115—29/40	1,7820
8		66,29 / 66,49	10,63 / 10,83	7,02 / 7,25	155—65/40	1,4712

Tabelul 3

AMINOMETILENMETILCICLOHEXILETERI

Nr. crt.	Formulă de structură	Analiză elementară C, % calculat / găsit	H, % calculat / găsit	N, % calculat / găsit	T.f., °C / mm Hg	n_D^{20}
9	$(C_2H_5)_2N-CH_2-O-$ 	71,97 / 72,50	13,08 / 12,80	6,98 / 7,50	115–25/40	1,448
10	$(i\text{-}pr)_2N-CH_2-O-$ 	73,68 / 73,05	13,15 / 13,97	6,14 / 6,37	130–45/40	1,4456
11		73,54 / 73,68	12,34 / 11,99	6,59 / 6,74	125–35/40	1,477
12		67,24 / 67,12	11,28 / 11,20	6,53 / 6,40	130–45/40	1,478

Tabelul 4

ACȚIUNEA ANALGEZICĂ LA ȘOARECE (INJ. I.P.)

Nr. compus	Doză, mg kg	Acțiune analgezică, % test stimul chimic	test stimul caloric
1	10	70,51	57,87
4	10	77,86	63,09
7	10	68,07	7,31
8	10	63,02	37,94
Morfină	2,5	89,02	117,05

Tabelul 5

DETERMINAREA DE_{50}. TESTUL STIMULULUI CHIMIC

Nr. comp.	Acțiune analgezică, %, la doza, mg/kg 5	10	20	DE_{50}, mg/kg
1	49,24	70,57	78,39	4,217
4	51,33	77,86	86,63	3,758
7	24,89	68,07	72,92	7,763
8	47,50	63,02	69,16	6,607
Morfină	0,625 / 33,23	1,250 / 68,07	2,500 / 89,02	0,891

Tabelul 6

TOXICITATEA ACUTĂ LA ȘOARECE (INJ.I.P.)

Nr. comp.	Doză, mg/kg			Letalitate			DL_{50}, mg/kg
1	100	200	400	40	60	100	125,9
4	100	200	400	0	40	100	216,3
7	100	200	400	20	60	100	169,8
8	200	400	800	20	40	100	402,7
Morfină	125	250	500	40	60	80	177,8

Indicii terapeutici calculați au fost superiori cifrei 10, considerată limită minimă admisă. Compușii 4 și 8 au avut indici terapeutici foarte buni (tabelul 7).

Tabelul 7

INDICELE TERAPEUTIC

Nr. comp.	DE_{50}	DL_{50}	IT
1	4,217	125,9	29,85
4	3,758	216,3	57,55
7	7,763	169,8	21,87
8	6,607	402,7	60,95
Morfină	0,891	177,8	199,48

Concluzii

Prin aplicarea reacției Mannich la cicloalchilalcool au fost sintetizați 12 aminometilencicloalchileteri, compuși noi a căror structură moleculară, dedusă din ecuațiile reacțiilor de sinteză, a fost dovedită de spectrometria în IR.

Cicloalchilaminometileneterii manifestă experimental acțiune analgezică, cu indice terapeutic convenabil.

Potența analgezică a ciclopentanmorfolinometileneterului față de stimulul noriceptiv chimic este 1/4, raportată la morfolină.

Bibliografie

1. DOBRESCU, D., IOVU, M., CRISTEA, E. și BALOCH, W., Brevet R.S.R. nr. 66758, 1976.
2. DOBRESCU, D., IOVU, M., CRISTEA, A. și MOHAMED ABD EL HAFEZ O., Brevet R.S.S. nr. 89040, 1982.
3. DOBRESCU, D., IOVU, M., CRISTEA, A. și MUZZAFAR, I., Farmacia, **31**, 1983, p. 65.
4. DOBRESCU, D., și colab. „Lucrări practice de farmacodinamie", editat de Institutul de Medicină și Farmacie, București, 1978.
5. TURNER, A. R., „Screening Methods in Pharmacology", Academic Press, New York, 1965.
6. BUCKETT, W. R., Experientia, **17**, 1981.

Intrat în redacție: 8.II.1986

LIGIA STOICA
RODICA CĂTUNEANU
CORNELIA BEJAN
ELENA ILIESCU

Separarea recuperativă prin flotație a coloranților din băile de vopsire uzate

C.Z.:661.185:668.815

Se studiază condițiile optime de separare recuperativă prin flotație a unor coloranți direcți, de sulf și de cadă existenți în flotele de vopsire uzate: pH, natura și concentrația colectorului, concentrația coagulantului. Se propune o schemă tehnologică de recuperare a unor astfel de coloranți, pentru cîte trei coloranți din fiecare clasă. Eficiența separării fiecărui tip de colorant este ridicată (R>90%), iar solubilizarea spumei în soluția de NaOH 40% face posibilă reutilizarea coloranților recuperați într-o nouă operație de vopsire.

This paper studies the optimal conditions of recoverable separation of some sulphur, direct vat dyestuffs from the used dye baths: the pH, the collector concentration, the coagulant concentration. A technological separation diagram of these dyestuffs is given. The separation yield of the dyestuff was high (R > 90%) and the foam solubilization in the 40% NaOH solution makes possible the recycling of the recovered dyestuffs in a new dyeing operation.

В работе изучаются оптимальные условия рекуперирующего разделения флотацией некоторых прямых, серусодержащих и кубовых красителей, находящихся в исчерпанных красильных ваннах: pH, природа и концентрация коллектора, концентрация коагулянта. Предлагается технологическая схема рекуперации таких красителей, по три красителя из каждого класса. Эффективность разделения для каждого типа красителя высока (P > 90%), а растворение пены в раствор NaOH 40% позволяет вновь использовать рекуперированные красители для крашения.

În contextul problemelor actuale privind folosirea cu maximă eficiență a materiilor prime și auxiliare necesare proceselor tehnologice se impune o intensificare a preocupărilor de aplicare a unor soluții practice care să asigure eliminarea importului și creșterea gradului de refolosire a materialelor. O astfel de problemă o constituie economisirea coloranților utilizați în întreprinderile textile.

În procesul de vopsire, gradul de epuizare a flotelor nu asigură consumarea integrală a coloranților întrucît circa 10% se pierd; de aceea se impune atît separarea din flotele uzate, cît și recuperarea lor.

În literatura de specialitate sînt menționate cercetări cu privire la separarea coloranților din ape reziduale prin procedee oxidative [1, 2], adsorbție pe materiale anorganice sau organice [3], coagulare-flotație [4], complexare-precipitare-flotație [10], coagulare-flotație-ozonizare [5], ultrafiltrare [6,7], adsorbție-ultrafiltrare sau coagulare-adsorbție-filtrare [8, 9] ș.a.

Conf. dr. ing. LIGIA STOICA, dr. ing. RODICA CĂTUNEANU și prof. dr. ing. CORNELIA BEJAN, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Ing. ELENA ILIESCU, Centrul de Cercetări pentru Materii Prime Auxiliare și Ape Reziduale — București.

În general, aceste cercetări urmăresc decolorarea apelor reziduale în scopul depoluării mediului, dar nu și al recuperării coloranților în vederea refolosirii lor.

Înscriindu-se pe linia preocupărilor actuale, de introducere în practică a unor tehnologii eficiente de depoluare-recuperare, lucrarea prezintă rezultatele cercetării privind separarea recuperativă prin flotație a unui grup de 9 coloranți utilizați frecvent în vopsitorii.

Lucrarea reprezintă continuarea unor preocupări anterioare [10—12] referitoare la epurarea apelor reziduale cu conținut de coloranți, vizînd de această dată și posibilitatea recuperării lor.

Dintre variantele de flotație definite după tipul coligandului, în cadrul lucrării s-a folosit flotația precipitatelor caracterizată prin eficiență maximă ($R > 90\%$) în timp scurt (2—5 min), iar dintre variantele definite după modul de generare a bulelor, în cercetările preliminare s-au folosit flotația cu aer dispersat la concentrații mici ale colorantului și flotația cu aer dizolvat la concentrații mari ale colorantului.

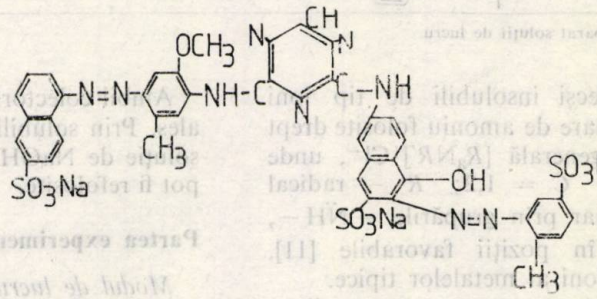
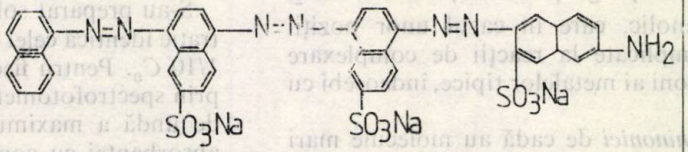
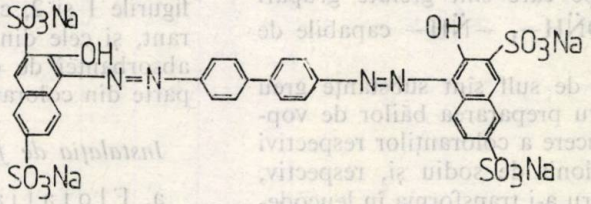
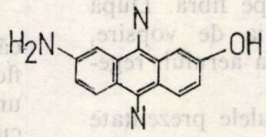
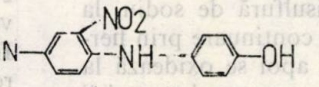
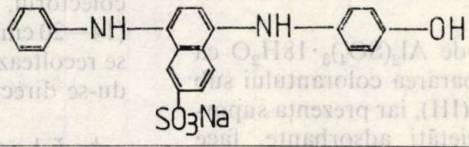
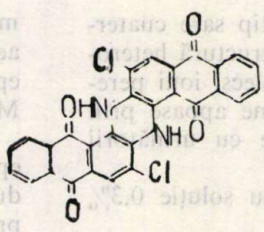
Componența instalațiilor de flotație folosite și principiul metodei de separare sînt cele prezentate într-o lucrare anterioară [12].

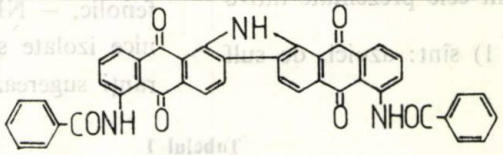
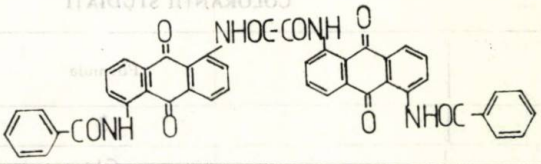
Coloranții studiați (tabelul 1) sînt: azoici, de sulf și antrachinonici.

Coloranții azoici conțin grupări $-\ddot{N}=N-$, HO— fenolic, — NH —, $-SO_3Na$ grefate pe nuclee benzenice izolate sau condensate. Structura acestor coloranți sugerează posibilitatea formării prin grupările

Tabelul 1

COLORANȚII STUDIAȚI

Clasa de coloranți	Denumire	Formulă	C_{omax}, g/l	λ_{max}, nm
1	2	3	4	5
Direcți	1. Roșu direct rezistent BNLL		0,4	500
	2. Albastru direct, rezistent L2R		0,7	600
	3. Albastru direct, rezistent L5R		1	600
De sulf	1. Brun de sulf Sulphur Red 3 C.I. 53 710		10	450
	2. Albastru închis de sulf Sulphur Black 9 C.I. 53 230		6	600
	3. Verde strălucitor de sulf Sulphur Green 3 C.I. 53 570		7	640
De cadă	1. Albastru de cadă Indanthren blau B.C. C.I. 63 825		10	600

1	2	3	4	5
	2. Indantren goldoranj 3G — FNM Indanthrenolive C.I. 63005		10	440
	3. Indantren gelb 3 GF Vat Yelow 12 C.I. 65405		10	450

* aici soluţia cu C_0max s-au preparat soluţii de lucru

sulfonice a unor complecşi insolubili de tip ioni pereche cu săruri cuaternare de amoniu folosite drept colector — cu formula generală $[R_3NR']^+Cl^-$, unde R este radical alchil $C = 1,2$; R' — radical alchil $C > 12$ [10, 11], iar prin grupările —N̈H—, H — N̈ = N̈ — situate în poziţii favorabile [11], complecşi chelaţi cu cationi ai metalelor tipice.

Coloranţii de sulf conţin grupări funcţionale —N̈H$_2$, —N̈H—, HO— fenolic, care în cazul unor poziţii favorabile pot fi implicate la reacţii de complexare (chelatizare) cu cationi ai metalelor tipice, îndeosebi cu Al(III).

Coloranţii antrachinonici de cadă au molecule mari cu nuclee condensate, pe care sînt grefate grupări funcţionale C=O, —CON̈H—, —N̈H— capabile de chelatizare.

Coloranţii de cadă şi de sulf sînt substanţe greu solubile; de aceea, pentru prepararea băilor de vopsire, se efectuează o reducere a coloranţilor respectivi în mediu alcalin cu ditionit de sodiu şi, respectiv, cu sulfură de sodiu, pentru a-i transforma în leucoderivaţi solubili, capabili de a se fixa pe fibră. După scoaterea materialului textil din baia de vopsire, leucoderivaţii se oxidează sub acţiunea aerului, regenerînd colorantul iniţial insolubil.

În cazul coloranţilor de sulf, formulele prezentate în tabelul 1 se referă la materiile prime care sînt transformate prin topire cu polisulfură de sodiu, la aminofenoli, care se sulfurează în continuare prin fierbere cu o soluţie de polisulfură, apoi se oxidează la chinone, concomitent cu închiderea unor heterocicli (tioantrenici etc.).

Folosirea unei soluţii 10% de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ca reactiv precipitant permite separarea colorantului sub formă de complex chelat cu Al(III), iar prezenţa suportului de $Al(OH)_3$, cu proprietăţi adsorbante, face posibilă reţinerea moleculelor mari pe suprafaţa acestuia.

Folosirea colectorilor cationici de tip sare cuaternară de amoniu sau de piridiniu cu structură heteropolară favorizează formarea de complecşi ioni pereche, tensioactivi, separabili din sisteme apoase prin flotaţie. S-au obţinut rezultate bune cu următorii colectori:

A— bromură de cetiltrimetilamoniu soluţie 0,3% în etanol — apă = 1:2 (vol);

B — bromură de cetilpiridiniu soluţie 0,1% în etanol — apă = 1:2 (vol).

Ambii colectori au o solubilitate bună în solventul ales. Prin solubilizarea spumei rezultate la flotaţie în soluţie de NaOH 6N, se obţin soluţii de colorant ce pot fi refolosite.

Partea experimentală

Modul de lucru

S-au preparat soluţii apoase de colorant cu concentraţie identică celei din băile de vopsire (C_0) şi respectiv 1/10 C_0. Pentru fiecare soluţie de colorant s-a stabilit prin spectrofotometrie de absorbţie în vizibil lungimea de undă a maximului de absorbţie (λ_{max}) şi variaţia absorbanţei cu concentraţia, trasîndu-se graficele din figurile 1 şi 2, care marchează λ_{max} al fiecărui colorant, şi cele din figura 3 care ilustrează dependenţa absorbanţei de concentraţie (exemplificare pentru o parte din coloranţii studiaţi).

Instalaţia de flotaţie

a. Flotaţia cu aer dispersat

Testarea coloranţilor privind flotabilitatea şi încercările preliminare s-au efectuat într-o instalaţie de flotaţie cu aer dispersat [10], procedîndu-se în modul următor: soluţii cu concentraţii ale colorantului cuprinse între 50 şi 250 mg/l se tratează, sub agitare, cu reactiv coagulant adsorbant, reglîndu-se *p*H-ul la valori de formare a speciilor hidrofobe de $Al(OH)_3$. După corectarea *p*H-ului la valoare optimă, pentru realizarea unei flotaţii cu o eficienţă maximă, se adaugă colectorul, menţinîndu-se debitul de gaz constant (14—20 cm^3/min). După un timp determinat (2—5 min) se recoltează proba din celula de flotaţie, determinîndu-se direct concentraţia colorantului (C_t).

b. Flotaţia cu aer dizolvat

Probele cu o comportare bună în încercările preliminare au fost testate şi la aparatul de flotaţie cu aer dizolvat, construit pe principiul instalaţiilor de epurare prin flotaţie existente în unele unităţi ale Ministerului Industriei Uşoare (fig. 4).

În vasul de presiune *1* se introduc circa 3 l apă epurată, apoi se conectează la un compresor, introducîndu-se aer prin conducta cu robinet *4* pînă cînd presiunea citită la manometrul *3* indică 4 atm. Se agită vasul *1*, aşteptîndu-se circa 3 min pentru saturarea cu aer a lichidului din vas.

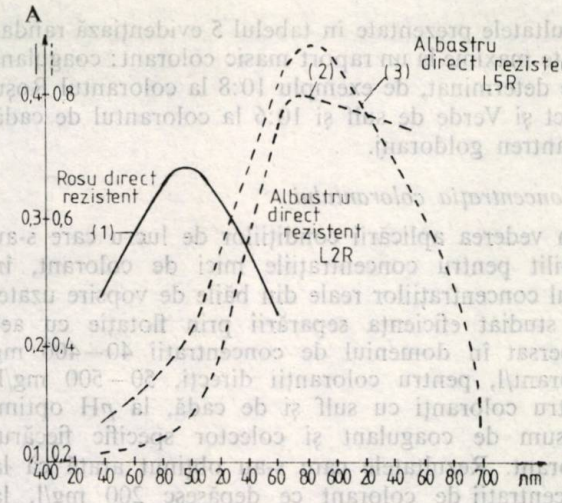


Fig. 1. Curbele de variație a $A = f(\lambda)$ pentru coloranți direcți.

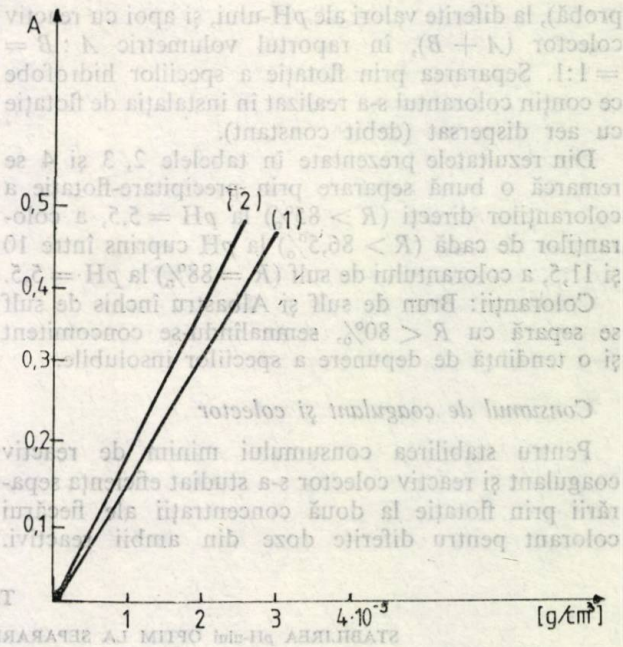


Fig. 3. Variația absorbantei soluțiilor de colorant cu concentrația:
1 — Roșu direct BNLL; *2* — Albastru direct L_0R

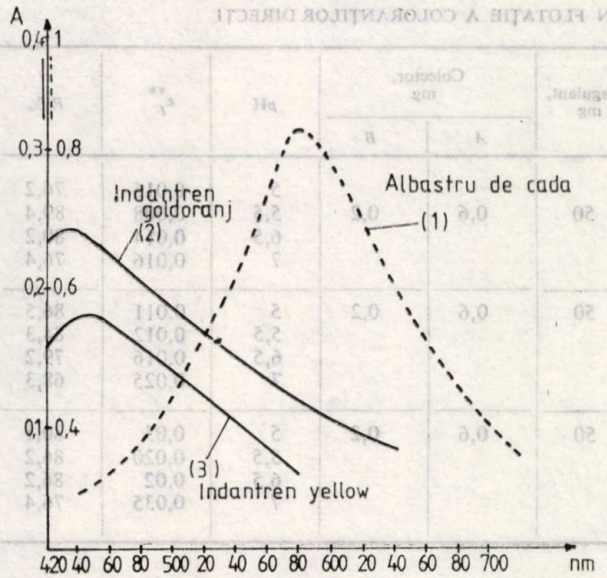


Fig. 2. Curbele de variație a $A = f(\lambda)$ pentru coloranți de cadă.

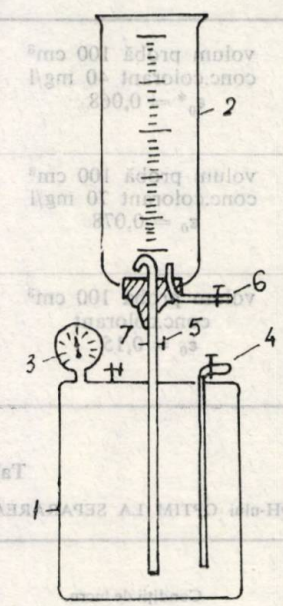


Fig. 4. Aparat de laborator pentru flotație cu aer dizolvat:
1 — vas de presiune; *2* — celulă de flotație; *3* — manometru; *4* — punct de introducere aer comprimat; *5* — ventil de introducere a apei presurizate în celula de flotație; *6* — punct de prelevare a probelor; *7* — ventil de siguranță

Proba care conține colorantul se tratează sub agitare cu reactiv coagulant-adsorbant la *p*H-ul de formare a speciilor insolubile, apoi cu reactiv colector, după care se introduce în celula de flotație.

Se deschide ventilul *5* trecînd în celulă un volum determinat de apă presurizată. După un interval de timp determinat (t_1), urmează o nouă diluție cu apă presurizată în timpul t_2, cînd se realizează separarea la suprafața lichidului a speciilor hidrofobe.

La timpul de flotație ($t = t_1 + t_2$) se prelevează (prin *6*) probă pentru determinarea concentrației reziduale a colorantului și se citește înălțimea spumei.

Eficiența separării, $R\%$, se calculează cu următoarea relație, stabilită pe baza datelor experimentale [10]:

$$R = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) 100$$

unde:

C_t este concentrația soluției de colorant după flotație;

C_0 — concentrația soluției de colorant inițiale.

Controlul *p*H s-a efectuat la *p*H-metrul MV—85, prevăzut cu electrozi de sticlă și calomel.

Concentrația coloranților înainte și după flotație s-a determinat la λ_{max}, conform figurilor 1 și 2, folosindu-se domeniul de linearitate al dependenței absorbanței $A = f(c)$ (fig. 3) la un spectrofotometru Spekol.

Rezultate experimentale și discuții

pH-ul optim de flotație

Soluții de colorant cu concentrație maximă 100 mg/l s-au tratat sub agitare cu reactiv coagulant (50 mg/V

probă), la diferite valori ale *p*H-ului, şi apoi cu reactiv colector ($A + B$), în raportul volumetric $A : B = 1:1$. Separarea prin flotaţie a speciilor hidrofobe ce conţin colorantul s-a realizat în instalaţia de flotaţie cu aer dispersat (debit constant).

Din rezultatele prezentate în tabelele 2, 3 şi 4 se remarcă o bună separare prin precipitare-flotaţie a coloranţilor direcţi ($R > 85\%$) la $p\text{H} = 5{,}5$, a coloranţilor de cadă ($R > 86{,}5\%$) la *p*H cuprins între 10 şi 11,5, a colorantului de sulf ($R = 88\%$) la $p\text{H} = 5{,}5$.

Coloranţii: Brun de sulf şi Albastru închis de sulf se separă cu $R < 80\%$, semnalîndu-se concomitent şi o tendinţă de depunere a speciilor insolubile.

Consumul de coagulant şi colector

Pentru stabilirea consumului minim de reactiv coagulant şi reactiv colector s-a studiat eficienţa separării prin flotaţie la două concentraţii ale fiecărui colorant pentru diferite doze din ambii reactivi. Rezultatele prezentate în tabelul 5 evidenţiază randamente maxime la un raport masic colorant: coagulant bine determinat, de exemplu 10:8 la colorantul Roşu direct şi Verde de sulf şi 10:6 la colorantul de cadă Indantren goldoranj.

Concentraţia colorantului

În vederea aplicării condiţiilor de lucru care s-au stabilit pentru concentraţiile mici de colorant, în cazul concentraţiilor reale din băile de vopsire uzate, s-a studiat eficienţa separării prin flotaţie cu aer dispersat în domeniul de concentraţii 40—400 mg colorant/l, pentru coloranţii direcţi, 50—500 mg/l, pentru coloranţi cu sulf şi de cadă, la *p*H optim, consum de coagulant şi colector specific fiecărui colorant. Rezultatele care s-au obţinut arată că la concentraţii de colorant ce depăşesc 200 mg/l, la coloranţii direcţi şi 500 mg/l, la coloranţii de sulf şi cadă, concomitent cu concentrarea în spumă, se

Tabelul 2

STABILIREA *p*H-ului OPTIM LA SEPARAREA PRIN FLOTAŢIE A COLORANŢILOR DIRECŢI

Nr.	Colorant	Condiţii de lucru	Coagulant, mg	Colector, mg		*p*H	ε_t**	*R*,%
				A	*B*			
1	Roşu direct rezistent BNLL	volum probă 100 cm³ conc.colorant 40 mg/l ε_0* = 0,068	50	0,6	0,2	5 5,5 6,5 7	0,016 0,008 0,014 0,016	76,2 89,4 80,2 76,4
2	Albastru direct rezistent L2R	volum probă 100 cm³ conc.colorant 70 mg/l $\varepsilon_0 = 0{,}078$	50	0,6	0,2	5 5,5 6,5 7	0,011 0,012 0,016 0,025	86,5 84,3 79,2 68,3
3	Albastru direct rezistent L5R	volum probă 100 cm³ conc.colorant $\varepsilon_0 = 0{,}15$	50	0,6	0,2	5 5,5 6,5 7	0,03 0,020 0,02 0,035	80,1 86,2 86,2 76,4

Tabelul 3

STABILIREA *p*H-ului OPTIM LA SEPARAREA PRIN FLOTAŢIE A COLORANŢILOR DE SULF

Nr.	Colorant	Condiţii de lucru	Coagulant mg/vol	Colector, mg		*p*H	ε_t	*R*,%
				A	*B*			
1	Brun de sulf 5R	volum probă 100 cm³ conc. 100 mg/l $\varepsilon_0 = 0{,}094$	50	0,6	0,2	4,5 5,5 6 7	0,02 0,022 0,024 —	79,4 77,5 76,5 spumă instabilă
2	Albastru închis de sulf	volum probă 100 cm³ conc. 100 mg/l $\varepsilon_0 = 0{,}44$	50	0,6	0,2	4,5 5,0 5,5 6,5	0,12 0,095 0,090 0,11	72,3 78,4 79,6 75,4
3	Verde strălucitor de sulf	volum probă 100 cm³ conc. 100 mg/l $\varepsilon_0 = 0{,}082$	50	0,6	0,2	4,5 5 5,5 6	0,017 0,013 0,01 0,025	79,6 84,2 88 70,2

* ε_0 — extincţia soluţiei iniţiale; ** ε_t — extincţia soluţiei finale (după flotaţie)

Tabelul 4

STABILIREA *p*H-ului OPTIM LA SEPARAREA PRIN FLOTAȚIE A COLORANȚILOR DE CADĂ

Nr.	Colorant	Condiții de lucru	Coagulant, mg/V'_{pr}	Colector, mg.		*p*H	ε_t	*R*,%
				A	*B*			
1	Albastru de cadă BC	volum probă 100 cm³ conc. colorant 100 mg/l $\varepsilon_0 = 0{,}41$	50	0,6	0,3	7,5 9,5 10,5 11,5	— 0,1 0,065 0,06	— 76,1 84,2 86,0
2	Indantren Goldoranj 3G-FNM	volum probă 100 cm³ conc. colorant 100 mg/l $\varepsilon_0 = 0{,}125$	50	0,6	0,3	7,5 9,5 10 11,5	0,07 0,035 0,017 0,024	43,2 72,1 86,1 81
3	Indantren Yellow 3GFN	volum probă 100 cm³ conc. colorant 100 mg/l $\varepsilon_0 = 0{,}085$	50	0,6	0,3	7,5 9 10,5 11,5	0,03 0,025 0,015 0,012	61,2 70 84,2 86,5

Tabelul 5

EFICIENȚA SEPARĂRII LA DIFERITE CONCENTRAȚII ALE COAGULANTULUI

Colorant	Conc. colorant, mg/l (C_0)	Coagulant, mg	Colector, mg		Conc. colorant după flotație, C_t mg/l	*R*, %
			A	*B*		
Roșu direct BNLL	60	40	1	0,5	10	83
		50			8	86,7
		60			10	86,7
	120	80	2	1	15	87,5
		100			10	91,7
		120			12	90
Verde de sulf	70	40	1	0,5	12	82,8
		50			8	88.6
		60			10	85,7
	140	80	2	1	20	85,7
		100			15	89,3
		120			15	89,3
Indantren Goldoranj 3G-FNM	100	60	1,5	0,5	15	85
		70			12	88
		80			10	90
	200	100	3	1,5	24	88
		120			20	90
		140			25	87,5

remarcă și o tendință de depunere a speciilor insolubile. Deși eficiența separării se menține la valori ridicate ($R > 85\%$), concentrarea în spumă este necorespunzătoare și se recomandă flotația cu aer dizolvat.

Separarea coloranților din soluții prin flotație cu aer dizolvat

Soluții de colorant cu concentrații corespunzătoare unui grad de epuizare al flotei de maximum 90% s-au tratat cu reactiv coagulant și, după corecția *p*H-ului la valoarea optimă pentru flotație, tratare cu reactiv colector-operații efectuate sub agitare —, s-au introdus în celula de flotație. Prin diluare cu apă presurizată în prealabil la 4 atm la raportul de volum $V_{\text{probă}} : V_{\text{apă}} = 2:1$, se realizează concentrarea în spumă a speciilor insolubile. După staționarea timp de 30 min în celula de flotație, se obține o spumă densă, care reprezintă 1/10—1/20 din volumul inițial și o eficiență a separării $80\% < R < 96\%$ Rezultatele cercetărilor efectuate la două concentrații ale fiecărui colorant sînt prezentate în tabelul 6.

Cercetările efectuate au evidențiat și faptul că la concentrații în colorant mai mari decît maximele din tabelul 6 se semnalează concomitent o tendință de depunere a speciilor insolubile, îndeosebi la concentrații mai mari în Al(III).

Tabelul 6

EFICIENȚA SEPARĂRII SOLUȚIILOR DE COLORANȚI PRIN FLOTAȚIE CU AER DIZOLVAT

Colorant	Concentrație colorant mg/l, (C_0)	Reactivi			Concentrație colorant după flotație, mg/l, (C_f)	R, %
		coagulant, mg/l	colector, mg/l			
			A	B		
Roșu direct rezistent BNLL	200	500	20	10	30	85
	400	600			15	96,2
Albastru direct rezistent L2R	350	500	20	10	40	88,5
	700	600			35	95
Albastru direct rezistent L5R	100	500	20	10	15	85
	500	600			60	88
Brun de sulf	1 000	500	20	10	100	90
	3 000	600	30	15	360	88
Albastru închis de sulf	1 200	500	20	10	180	85
	3 000	600	30	15	280	90,7
Verde strălucitor de sulf	700	500	20	10	72	89,7
	2 100	600	30	15	140	93,3
Albastru de cadă	500	600	20	10	70	86
	1 000	800	30	15	150	85
Indantren goldoranj	500	600	20	10	65	87
	1 000	800	30	15	120	88
Indantren Yellow 3G FN	500	600	20	10	50	90
	1 000	800	30	15	80	92

Recuperarea coloranților din spumă

Spuma rezultată la flotație conține atît complecși ai colorantului cu Al(III) și colectorul, cît și $Al(OH)_3$, care a reținut în stratul superficial colorantul sau complecșii acestuia.

Stabilitatea speciilor insolubile este dependentă de *p*H-ul mediului. Prin tratarea spumei cu soluție de NaOH (40%), concomitent cu creșterea *p*H-ului pînă la valorile 9—12, au loc atît reacții de decomplexare a colorantului, cît și de solubilizare a $Al(OH)_3$, care trece în ionul complex $[Al(OH)_4(H_2O)_2]^-$.

Se obține astfel o soluție de colorant care poate fi recirculată în vopsitorie și refolosită după diluare cu soluție proaspătă de colorant: *p*H-ul = 12 la care se face solubilizarea spumei nu deranjează procesul de vopsire (realizat în cazul coloranților menționați la *p*H > 11).

Prezența $[Al(OH)_4\ (H_2O)_2]^-$ nu afectează fixarea colorantului pe fibră și gradul de epuizare a băii.

Valorile ridicate ale randamentului de separare, la un consum redus de reactivi, comparativ cu metoda separării recuperative prin complexare, reproductibilitatea rezultatelor pe un domeniu larg de concentrații în colorant, cît și posibilitatea refolosirii coloranților concentrați în spumă au condus la propunerea unei scheme de separare recuperativă prin flotație a coloranților studiați (fig. 5 și 6).

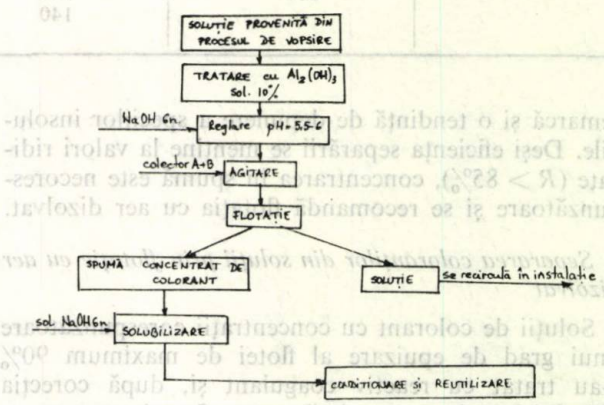


Fig. 5. Variantă de separare recuperativă prin flotație a coloranților direcți și de sulf.

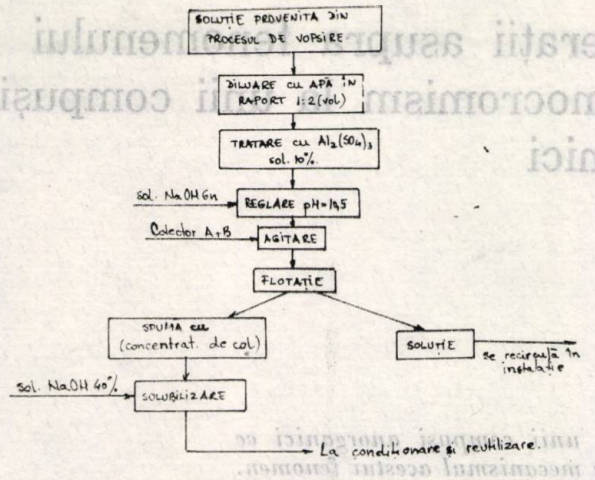


Fig. 6. Variantă de recuperare prin flotație a coloranților de cadă.

Concluzii

Prin studiul efectuat se prezintă noi posibilități de aplicare a flotației precipitatelor, și anume separarea recuperativă a unor coloranți din băile de vopsire uzate.

Consumul redus de reactiv, folosirea unei instalații de flotație — amplasată în cadrul liniei tehnologice de vopsire — pentru o separare recuperativă a colorantului sînt argumente care susțin eficiența acestei metode de separare.

Bibliografie

1. DUCHON, K. Nat. Conf. Enveron Eng. Proc. Asc., 1980, p. 612, C.A., 95, nr. 6, 48.567.
2. JAZULINA, E., P. Tr. Mosk. Khim. Tekhnol. Inst. D. I. Mendeleeva, 102, 1979, p. 82.
3. GUIRGUIS, W. ș.a. J. Water Pollut Control Fed, 50, nr. 2, 1978, p. 308,
4. NOCHENKINOV, A. Brevet U.R.S.S., 814879, 1981.
5. YAMODO, I. Hogyo Sayaku Shahio, 37, 1975, p. 41.
6. EL — NASHAR. Techn. Proc. Ann Conf. Nat. Water Suply, Improv., 5, Paper 20, 1977 p. 22, C.A., 88, nr. 22, 157925.
7. BEANDET, B. Proc Ind. Waste Conf., 35, 1980, p., 351, C.A. 95, nr. 4,29738.
8. NECHAEV, E. A. Kolloidnii J., 43, nr. 3, 1981 p. 494.
9. BOWEN, B. C.A., 88, nr. 8,55801.
10. STOICA L. și DUCA A. Rev. Chim. (București), 31, nr. 11, 1980, p. 1 077.
11. STOICA L, BEJAN C. și CĂTUNEANU, R. Rev. Chim. (București), 32, nr. 1, 1981, p. 53.
12. BEJAN, C., STOICA, L. și CĂTUNEANU, R. Rev. Chim. (București), 31, nr. 12, 1980 p. 1 178.

Intrat în redacție:

recenzii

H. BERTHOLD, S. BRAENDEL, K. DIETZSCH, I. FRANKE, H. G. HAUTHAL (editor), I. JANOT, G. KRETZSCHMAR, G. LIPFERT, D. ORZSCHIG, W. PRITZKOW, E. SEICHTER, R. SOWADA, P. TRAUTMANN: Alkansulfonate. **Sărurile acizilor alcansultonici.** Editura VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1985, 248 pag.

În monografia recenzată se prezintă, stadiul actual al cunoștințelor teoretice și practice referitoare la sărurile acizilor alcansulfonici. Deși această clasă de compuși a dat, la începutul secolului, primii agenți tensioactivi sintetici și a furnizat primii detergenți industriali, cu patruzeci de ani în urmă, tematica abordată este de mare actualitate, căci, în ultimii ani aceste săruri cîștigă o importanță economică tot mai mare.

Încă din primul capitol, în care se prezintă locul sărurilor acizilor alcansulfonici în ansamblul detergenților, se explică dezvoltarea puternică a acestui domeniu, printr-un număr de factori: accesibilitatea de dată recentă a materiei prime — *n*-alcani superiori de puritate avansată, biodegradabilitatea bună, toxicitatea scăzută și proprietățile excelente de spălare, umectare, emulsionare și spumare ale derivaților considerați. Capitolul al doilea tratează despre dezvoltarea și stadiul actual al producției sărurilor acizilor alcansulfonici, atît pe calea sulfoclorurării, cît și pe cea a sulfoxidării. Se dau date și despre obținerea materiilor prime. Pentru chimiștii din țara noastră prezintă mult interes materialul menționat despre reacția de sulfoxidare, metodă de perspectivă pentru obținerea acizilor alcansulfonici și a derivaților lor, cu aplicație tehnică din ce în ce mai largă.

În următoarele două capitole, se descriu mecanismul, cinetica și regioselectivitatea sulfoclorurării — care constituie încă metoda industrială cea mai răspîndită pentru obținerea acizilor alcansulfonici — și chimia sulfoclorurilor, arătîndu-se variatele procese chimice ce se pot realiza pornind de la această clasă de substanțe. Sînt descrise, de asemenea, utilizările acestor procese și ale produselor obținute. Capitolul cinci este consacrat proprietăților fizico-chimice ale sărurilor acizilor alcansulfonici în soluții și la interfață. Se descriu legitățile care guvernează formarea de asociații în soluții și adsorbția la interfețe, dîndu-se un bogat material teoretic, care este, însă, în permanență corelat cu problemele puse de aplicațiile practice. Capitolul următor aprofundează aceste idei, prezentînd numeroase date, care se referă la „corelații specifice agenților tensioactivi în seria sărurilor acizilor alcansulfonici". Se dau solubilități, concentrațiile critice de formare a micelilor, dependențele acestora de temperatură, variații de structură, caracteristici legate de proprietățile emulgatoare ale sărurilor acizilor alcansulfonici.

Al șaptelea capitol al monografiei prezintă parametrii legați de tehnica aplicării sărurilor acizilor alcansulfonici, proprietățile și domeniile de utilizare a acestora. Se arată că agenții tensioactivi din clasa discutată în monografie pot concura cu succes celelalte clase de substanțe chimice folosite în acest domeniu, pe practic toate tărîmurile de utilizare. Capitolul al optulea tratează despre acizii alcansulfonici, metodele de obținere, reacțiile și aplicațiile lor specifice. După capitolul al 9-lea consacrat analizei sărurilor acizilor alcansulfonici, monografia se încheie cu un capitol referitor la efectele toxice și influențele ecologice ale alcansulfonaților. Volumul cuprinde și un foarte util index al termenilor tehnici folosiți în carte.

Monografia despre sărurile acizilor alcansulfonici este interesantă pentru specialiști pe de o parte, pentru că dă o descriere cuprinzătoare a unui domeniu actual și de viitor, iar pe de altă parte, arătînd nivelul atins în prezent în diferitele probleme tratate, autorii scot în evidență și problemele încă nerezolvate, „incitînd" oarecum cercetătorii să-și intensifice studiile în direcțiile indicate. Totodată, atît specialistul care produce, cît și cel care folosește agenți tensioactivi vor găsi în volum numeroase date utile.

TAMARA AMBRUȘ

LIDIA PARUTA
ARTEMIZA BOLDIJAR

Considerații asupra fenomenului de termocromism la unii compuși anorganici

C.Z.: 541.651.4

Lucrarea prezintă date referitoare la unii compuși anorganici ce manifestă termocromism, explicîndu-se mecanismul acestui fenomen. Sînt menționate ca termocromice combinații simple și complexe ale unor metale tranziționale (Co, Cu, Zn, Cd, Cr, Hg) precum și amestecuri ale acestora. Se remarcă fenomenul de termocromism la topaz, în corelație cu modificările ce se produc în rețeaua acestuia.

The work presents the data refering to several inorganic compounds and explains the thermochromism which is one of their characteristics. Several simple and complex thermochromic compounds of some transition metals Co, Cu, Zn, Cd, Cr, Hg) and their mixtures are presented. The thermochromism phenomenon is noticed in the case of the topaz and in relation to the modifications in its network.

В работе приводятся данные о некоторых неорганических соединениях, проявляющих термохромизм с объяснением механизма этого явления. Упоминаются как термохромические простые и комплексные соединения некоторых переходных металлов (Co, Cu, Zn, Cd, Cr, Hg), а также их смеси. Отмечается, также, явление термохромизма у топаза, связанное с модификациями, происходящими в его структуре.

Interesul pentru studiul fenomenului de termocromism manifestat la unii compuși chimici anorganici și organici a crescut odată cu utilizarea acestora la determinarea rapidă și corectă a temperaturii în diferite instalații și aparate din industria chimică și industria constructoare de mașini.

Întrucît literatura de specialitate indică preocupări în acest sens, autorii și-au propus să prezinte cîteva date referitoare la unii compuși anorganici termocromici, încercînd totodată să explice mecanismul tranzițiilor termocrome care au loc.

Sînt menționate aproximativ 2 000 de substanțe aparținînd cîtorva clase de compuși, care își modifică culoarea la o anumită temperatură sau într-un anumit interval de temperatură. Această schimbare a culorii poate fi lentă sau rapidă, instantanee sau gradată, reversibilă sau ireversibilă; se poate produce gradat în soluție și brusc în topitură [1].

Majoritatea compușilor termocromici prezintă o singură schimbare a culorii, la o anumită temperatură; se menționează un număr mai mic de compuși care trec prin mai multe schimbări de culoare la diferite temperaturi bine determinate. Desigur, în acest caz, un factor important îl constituie și acuitatea vizuală a observatorului.

În general, atribuirea noțiunii de compus termocromic implică prezența următoarelor caracteristici: stabilitatea în timp și schimbarea netă de culoare, însoțită de o viteză mare de transformare a compusului într-un interval mic de temperatură.

Compușii care prezintă acest fenomen se împart în două categorii:

— compuși reversibili, caracterizați prin revenirea la culoarea inițială după răcirea obiectului a cărui temperatură se măsoară, cu domeniu de aplicare în practică de pînă la 100°C;

— compuși ireversibili, a căror culoare rămîne modificată și după scăderea temperaturii suprafeței respective și care sînt folosiți pentru indicarea temperaturilor mai ridicate ce pot fi atinse în timpul lucrului [2, 3].

Fenomenul de termocromism poate fi observat atît la compușii anorganici, cît și la cei organici [4].

Compușii anorganici și organici care prezintă fenomenul de termocromism se pot clasifica în:

— compuși anorganici simpli: oxizi, sărurile (cloruri, carbonați, fosfați, cromați și bicromați, azotați, sulfați, sulfuri, tiosulfați) unor metale, cum sînt: Co, Ni, Cd, Hg, Mn, V, Fe, Cr, Cu;

— compuși organometalici;

— săruri duble sau complexe (amoniacați, amine cu piridină, urotropină, etilendiamină, tetraiodomercuriați, trioxalați) ale metalelor tranziționale;

— amestecuri de compuși anorganici și organici în diferite rapoarte molare, care reacționează între ei la o anumită temperatură.

În general, fenomenul de termocromism poate fi asociat fie cu o schimbare a structurii moleculare, fie cu modificări în compoziția chimică a compusului termocrom [5].

Dr. chim. LIDIA PARUTA și chim. ARTEMIZA BOLDIJAR, ICECHIM — București, Centrul de Chimie Fizică.

Pentru compuşii anorganici această transformare termocromă se datoreşte, cel mai adesea, unor transformări în fază cristalină, unor schimbări în geometria ligandului sau unor modificări ale numărului de molecule de solvent în sfera de coordinare.

Este cazul unor compuşi anorganici la care termocromismul implică pierderea fie a apei de hidratare (parţială sau totală), fie a moleculelor de amoniac sau a altor componente volatile.

Astfel, combinaţiile complexe ale cobaltului şi nichelului cu urotropină de tipul $[M^{II}X_2Urtp_2]\cdot 10H_2O$, unde X este Cl, NO_3, SCN, au capacitatea de a-şi modifica culoarea iniţială odată cu variaţia temperaturii, datorită pierderii apei de cristalizare, transformîndu-se în compuşi anhidri.

Caracterul termooptic al aminelor complexe de cobalt de tipul $[Co(NH_3)_{6-n}X_n]Y_{3-n}$, unde $X = Cl$, Br, NO_2, H_2O; $Y = Cl$, Br, şi $n = 1-3$, este explicat prin eliminarea moleculelor de amoniac şi de azot la descompunerea prin încălzire a acestora [6].

De asemenea, există compuşi anorganici, ca: hidroxizi, carbonaţi simpli sau bazici, nitraţi, oxalaţi, care la o anumită temperatură suferă procese de descompunere, trecînd în oxizi ce prezintă culori diferite de cele ale substanţelor iniţiale.

Un exemplu îl constituie oxalaţii metalelor tranziţionale, compuşi cristalini, diferit coloraţi, a căror formulă generală este $M^I[M^{III}(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$, unde $M^I = Na$, K, NH_4 şi $M^{III} = Co$, Cr, Mn şi Al, care îşi modifică culoarea la temperaturi ridicate, datorită descompunerii pînă la oxid. Această descompunere se face în etape, implicînd ca schimbarea culorii virajului să aibă loc în trepte.

În cazul oxalaţilor complecşi ai cobaltului, mecanismul de descompunere este următorul:

— etapa I:

$$2M_3^I[Co(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O \rightarrow 2CoC_2O_4 + 3M_2^IC_2O_4\cdot H_2O + 2CO_2 + 3H_2O$$

— etapa a II-a:

$$2CoC_2O_4 + 3M_2^IC_2O_4\cdot H_2O \xrightarrow{O_2} 2CoO + 3M_2^IC_2O_4 + 2CO_2 + 3H_2O$$

În cazul oxalaţilor de crom, descompunerea are loc după reacţia:

$$2M_2^I[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O \rightarrow 2M_2^IC_2O_4 + M_2^IC_2O_4 + 2(CO_2 + 4CO + 3H_2O).$$

Oxalaţii complecşi ai manganului se descompun, de asemenea, în 2 etape:

etapa I:

$$2K_3[Mn(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O \rightarrow 2MnC_2O_4 + 3K_2C_2O_4H_2O + 2CO_2 + 3H_2O \rightarrow$$

etapa a II-a:

$$\rightarrow 2MnO_2 + 3K_2C_2O_4 + 2(CO_2 + 2CO + 3H_2O).$$

Descompunerea oxalaţilor complecşi ai aluminiului are loc similar, dar în toate etapele de descompunere culoarea compuşilor rămînînd albă, termocromismul nu este, practic, decelabil [7].

Pentru un număr mai mic de compuşi, fenomenul se datoreşte echilibrelor dintre complecşi în soluţie sau, uneori, echilibrelor dintre diferite structuri moleculare, ca în cazul compuşilor organometalici [8].

Un alt exemplu îl constituie combinaţiile complexe ale Co (II) şi Ni (II) cu baze organice cu azot, la care transformarea termocromă se datoreşte trecerii de la configuraţia tetraedrică la cea plan-pătrată sau modificării numărului şi naturii liganzilor.

Tot astfel, ioni ai metalelor tranziţionale, cum sînt: Cu(II), Co(II)Zn şi Cd(II) formează complecşi de tipul tetratiocianatomercuriaţilor, cu formula generală $M^{II}[Hg(SCN)_4]$, care prezintă un pronunţat fenomen de termocromism, deoarece gruparea SCN poate utiliza în coordinarea sa la ionul metalic fie atomul de sulf, conducînd la tiocianatocomplecşi (*M*-SCN), fie atomul de azot, conducînd la izotiocianatocomplecşi (*M*-NCS). Jörgensen a stabilit că legătura *M*-SCN este influenţată atît de starea de oxidare a ionului metalic, cît şi de temperatură. Studiile au arătat că, la temperatura camerei, sînt stabili izomerii în care legătura se realizează prin atomul de sulf, dar odată cu ridicarea temperaturii are loc o rearanjare în structura compusului, formîndu-se legătura prin atomul de azot, conducînd astfel la izotiocianatocomplecşi, fenomen care are loc cu schimbarea bruscă a culorii [9].

În cazul amestecurilor de substanţe anorganice, organice sau mixte cu proprietăţi termoindicatoare, variaţia culorii poate avea loc şi datorită reacţiilor chimice ce pot apărea între substanţele ce se găsesc în amestec odată cu ridicarea temperaturii, formînd noi compuşi cu o culoare diferită. Este cazul unui amestec de sare de cadmiu (sulfat, azotat sau carbonat) cu o substanţă anorganică sau organică ce conţine sulf (tiosulfat, sulfat, sulfură, polisulfură, mercaptobenztiazol, tiouree), care conduce, prin încălzire la o temperatură mai mare de 300°C, la formarea sulfurii de cadmiu, de culoare galbenă. De asemenea, miniul de plumb cu tiouree formează la încălzire sulfura de plumb neagră [2].

Aşa-numita temperatură de tranziţie termocromă, respectiv temperatura de viraj a unui compus, poate fi modificată prin dispersarea compusului într-o matrice solidă sau prin amestecarea acestuia cu alte substanţe. Matricele utilizate în mod obişnuit includ: pigment, o serie de lacuri şi lianţi, parafină transparentă şi diverşi polimeri (de exemplu polimetacrilat de metil, polietilenă ş.a.).

Jesse Day [8] a studiat fenomenul de termocromism la o serie de compuşi ai Cr(III), Hg(II), Co(II), Cu(II), precum şi ai altor metale tranziţionale.

Un studiu al oxizilor micşti de Cr(III) cu Al sau Ga, cu Mg-Al, La-Ga, La-Al-Ga şi Y-Al a dus la concluzia că tranziţiile termocromice sînt o consecinţă a expansiunii reţelei, care are loc datorită încălzirii [10].

Studii teoretice şi spectroscopia de rezonanţă paramagnetică au arătat că ionul Cr(III) ocupă în reţea poziţii octaedrice sau cvasioctaedrice şi schimbările de culoare depind de distanţa faţă de ionii centrali învecinaţi, cum sînt: Si, Be, S sau Mg.

Proprietăţile termocromice se modifică odată cu conţinutul de crom. Astfel, cristalele mixte de α-Al_2O_3 şi Cr_2O_3 cu pînă la 8% Cr sînt colorate în roşu la temperatura camerei.

Dacă conţinutul în Cr depăşeşte 8%, cristalele sînt verzi. Constantele de reţea rămîn neschimbate pînă la un conţinut de 8% Cr, apoi cresc liniar pînă ajung la valorile corespunzătoare pentru Cr_2O_3. Densitatea de reţea creşte liniar pînă la 8% Cr, în timp ce susceptibilitatea magnetică scade brusc pînă la un conţinut de 30% Cr, aceasta fiind o fază de tranziţie. La un conţinut ce depăşeşte 30% Cr, are loc o scădere liniară a susceptibilităţii magnetice.

Aceasta explică tranziţiile termocromice care se produc la 363°C pentru un conţinut de 58% Cr, la 733°C pentru un conţinut de 8% Cr şi la 923°C pentru un conţinut de 2% Cr.

Datele prezentate au permis să se tragă concluzia asupra unor particularităţi ale dependenţei culorii în funcţie de compoziţie în acest sistem [8, 11, 12].

O serie de cercetători au studiat termocromismul unor compuşi ai mercurului de tipul tetraiodomercuriaţilor (M_nHgI_4), în care metalul este de obicei Ag, Cu, Tl, Pb şi Bi [8].

Comportarea termocromică a acestor compuşi este redată în tabelul 1.

Tabelul 1

Compusul	Temperatura de tranziţie, °C	Schimbarea culorii la încălzire
Ag_2HgI_4	51	galben → portocaliu
Cu_2HgI_4	67	roşu → purpuriu închis
Tl_2HgI_4	116	portocaliu → roşu
$PbHgI_4$	115	portocaliu → galben
$Bi_2[HgI_4]_3$	225	brun → bej

Tranziţiile termocromice au fost corelate cu variaţia unor proprietăţi, ca: structură şi compoziţie chimică, susceptibilitate magnetică, conductibilitate electrică şi căldura specifică. Datele termogravimetrice au completat studiul acestor tranziţii termocromice [13].

Ketellar a observat că formele β ale compuşilor tetraiodomercuriat de argint şi tetraiodomercuriat de cupru, la temperaturi joase, sînt izomorfe şi aparţin sistemului tetragonal, în timp ce formele α aparţin sistemului cubic.

Tetraiodomercuriatul de argint galben devine roşu dacă temperatura creşte de la 25 la 155°C, modificarea de culoare cea mai pronunţată avînd loc între 25 şi 55°C.

În mod similar, tetraiodomercuriatul de cupru îşi schimbă culoarea din roşu în negru în intervalul 25—85°C.

Valorile căldurilor specifice şi ale conductibilităţii electrice încep să indice anomalii în intervalul 37—50°C, în timp ce tranziţiile de fază de la forma β la α se produc la 50,7 $\pm$ 2°C. Ketellar explică aceste anomalii presupunînd că odată cu ridicarea lentă a temperaturii se produce o tranziţie continuă de ordine — dezordine a ionilor de argint şi cupru din reţea, urmată de tranziţia de fază într-un domeniu mai larg de temperatură. Toate rezultatele indică, astfel, că odată cu ridicarea temperaturii, ionii metalici trec brusc dintr-o stare ordonată într-una dezordonată, fără să intervină schimbări în compoziţia chimică.

De asemenea, măsurătorile de susceptibilitate magnetică ale acestor compuşi nu indică discontinuitate în proprietăţile magnetice, la temperaturile de tranziţie termocrome. Aceasta concordă cu mecanisul de ordine-dezordine explicat de Ketellar, în care este implicată o mişcare a ionilor metalici în timpul unui proces de transformare continuă, fără modificări în configuraţia electronică [8].

Sînt semnalate ca termocrome combinaţii complexe ale cuprului de tipul $(n\text{-}C_nH_{2n+1}NH_3)_2CuCl_4$, $n = 9-17$, la care schimbarea de culoare este datorată trecerii de la configuraţia de piramidă pătrată la configuraţia plan-pătrată, stabilă la temperatură ridicată.

O serie de complecşi ai cuprului cu N-alchiletilendiamine substituite sînt, de asemenea, termocromici. Un interes deosebit l-au prezentat studiile referitoare la complecşii cu formula moleculară $Cu[asym\text{-}(C_2H_5)_2en]_2X_2$ [15—17]. Astfel, percloratul ($X = ClO_4^-$) este roşu la temperatura camerei şi devine albastru în jur de 40°C; transformarea este reversibilă. Pe de altă parte, tetrafluoboratul ($X = BF_4^-$) şi nitratul ($X = NO_3^-$) au fost remarcate ca prezentînd termocromism reversibil. În ultimul caz au fost izolaţi şi identificaţi doi izomeri, forma roşie cu configuraţie pătrată şi forma purpurie hexacoordinată. Interpretarea datelor spectrale şi magnetice au arătat că termocromismul acestor compuşi se datoreşte unei deformări tetragonale care se produce sub influenţa temperaturii [18].

Literatura menţionează, de asemenea, amestecuri de substanţe ce prezintă fenomenul de termocromism, şi anume: amestecul de iodură cupromercurică 33,9% şi iodură argentomercurică 60,1% galben-portocaliu la temperatura camerei şi roşu-stacojiu la 70°C. Prin răcire la temperatura camerei rămîne roşu şi revine la culoarea iniţială prin răcire la 10°C.

S-a observat că iodura cupromercurică trece din roşu aprins în maron închis sau chiar în negru prin încălzire la circa 70°C şi revine la culoarea iniţială prin răcire la circa 58°C.

Iodura argentomercurică manifestă acest fenomen cu modificarea culorii în galben, prin încălzire la 47°C, şi trecerea în portocaliu, prin răcire la 45°C. Amestecurile de bromură mercurică şi sulfură mercurică sînt colorate în roşu puternic şi trec în galben sau roz prin încălzire la diferite temperaturi.

Au fost studiate şi amestecuri de: $Mn_3(PO_4)_2$ cu $Ni_3(PO_4)_2$; $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ cu $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, $CoNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ cu $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$; $AgPO_4$ cu $Cu_3(PO_4)_2$; Ag_2CO_3 cu $ZnCO_3$, în diferite proporţii. S-a observat că temperatura la care are loc schimbarea culorii amestecului se modifică odată cu variaţia proporţiilor din cei doi componenţi. Acesta a condus practic la posibilitatea realizării temperaturii de viraj

dorite prin amestecarea componenților într-o anumită proporție [19].

Topazul constituie un alt exemplu de compus termocrom. Formula sa empirică este $Al_2F_2SiO_4$: fluorul poate fi înlocuit prin ionul hidroxil, ducînd astfel la un topaz de compoziție variabilă. Căldura și iradierea la lumina solară au efecte profunde asupra culorii lui. În general, culoarea dispare prin încălzire de la 400 la 750°C. Topazul albastru este complet decolorat, în timp ce pentru probele care inițial erau galbene rămîne o tentă roz. Iradierea tinde să formeze sau să intensifice culoarea care s-a pierdut prin încălzire. Topazul albastru, încălzit, timp de 30 min, la intervale de 100°C a fost decolorat total la 400°C. Tenta roz ce rămîne după încălzirea în aceleași condiții a topazului galben se datorește impurificării cu crom din rețea. Culoarea topazului și tranzițiile sale termocromice sînt corelate cu modificări ale centrilor defectivi electronici din rețea [8, 20].

În concluzie, în această lucrare sînt cuprinse date din literatură referitoare la unii compuși anorganici și sisteme de compuși ce prezintă termocromism. Din multitudinea de compuși anorganici termocromici, au fost selectați cei considerați mai reprezentativi atît din punctul de vedere al modului de manifestare, cît și al explicării mecanismului acestui fenomen de termocromism.

Bibliografie

1. * * * Kirk-Othmer, ,,Encyclopedia of Chemical Technology," ed. III nr. 6, 1979, p. 129.
2. BELENKII, E. F., RISKIN, I. V., ,,Himmiia i tehnologhiia pigmentov," Moscova, 1949, p. 590.
3. ORBAN, N., ,,Pigmenți anorganici," Ed. Tehnică, București, 1974, p. 227.
4. VEZEANU, P. și PĂTRAȘCU, S. ,,Măsurarea temperaturii în tehnică" Ed. Tehnică, București, 1968, p. 323.
5. CIMPL, Z., KOSEK, F., STANEK, M. și KLAZAR, J., Strojirenstvi, nr. 15, 1965, p. 543; C.A. **64**, 1966, 1673 g.
6. MASAO MATSUI., TARO NAKANISHI, J. of the Scientific Research Institute, **51**, 1957, p. 159.
7. MASAO MATSUI, TARO NAKANISHI, J. of the Scientific Research Institute, **46**, 1952, p. 26.
8. DAY, JESSE, H., Chemical Rev., **68**, nr. 6, 1968, p. 649.
9. JÖRGENSEN, C. K., Inorg. Chem., **4**, nr. 3, 1964, p. 1 201.
10. POOLE, C. P., Jr., J. Phys. Chem. Solids, **25**, 1964, p. 1 169.
11. THILO, E., JANDER, J., SEEMAN, H., și SAUER, R., Naturwiss. **37**, 1950, p. 399.
12. ORGEL, L. E., Nature, **179**, 1957, p. 1 348.
13. HALMOS, Z. și WENDLANDT, W. W., Termochimica Acta, **7**, nr. 2, 1973, p. 113; C.A., **80**, 1974, 31506.
14. VACATELLO, M., Annali di chimica, **64**, nr. 1—2, 1974, p. 13; C.A., 1975, **83**, 69373.
15. YAMADA, S., și MIKI, S., Bull. Chem. Soc. Japan, **36**, 1963, p. 680.
16. HATFIELD, W. E., PIPER, T. S., și KLABUNDE, U., Inorg. Chem. **3**, nr. 2, 1963, p. 629.
17. YOKOI, H., SAI, M. și ISOBE, T., Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 1969, p. 2 232.
18. LEVER, A.B.P., MANTOVANI, E. și DONINI, J. C., Inorg. Chem., **10**, nr. 11, 1971, p. 2 424.
19. KENYO INABA, MASAO MATSUI, TARO NAKANISHI, J. of the Scientific Research Institute, **43**, 1949, p. 29.
20. DICKINSON, A. C. și MOORE, W. J., J. Phys. Chem., **71**, 1967, p. 231.

Intrat în redacție: 16.XI.1984

recenzii

C. CÂRLOGANU: **Combustii rapide în gaze și în pulberi.** Ed. Tehnică, București, 1986, 333 pag.

Volumul este un tratat inginerese, cuprinzînd subiecte ce prezintă importanță pentru creșterea securității instalațiilor și a personalului operant pentru industriile care folosesc sau prelucrează gaze și pulberi combustibile. Se adresează personalului inginerese din domeniile prelucrării țițeiului, chimiei, industriei extractive, energetice, alimentare, prelucrării lemnului și altele.

În cele 9 capitole, sînt tratate trei grupe de probleme: procesele de combustie controlată, exploziile și detonațiile; procedeele și utilajele necesare protecției tehnologice împotriva exploziilor și a urmărilor lor și problemele de securitate și risc industrial.

Capitolele 1—3 tratează problemele teoretice privind arderea normală, arderea explozivă și cea detonantă. Se menționează, mai ales, noțiunile privind limitele celor trei tipuri de ardere, problemele teoretice privind viteza de ardere, energia de aprindere, stabilitatea flăcărilor, trecerea de la o viteză de ardere la una superioară, transformarea exploziilor în detonații etc.

Avînd la bază expunerile din primele trei capitole ale cărții, capitolul al 4-lea prezintă explozii produse în instalațiile și utilajele tehnologice din industria chimică și de prelucrare a țițeiului. O dezvoltare aparte o are în acest capitol problema ,,norilor de vapori explozivi" și urmările aprinderii lor.

Determinarea parametrilor care intervin în procesele de ardere, explozii și detonații, cu aparate de laborator sau analizoare automate, fac obiectul capitolului al 5-lea.

Din cea de-a doua grupă de probleme, se prezintă în capitolele 6 și 7 procedeele, (inertizarea, subpresurizarea, depresurizarea, oprirea propagării exploziei) aparatele și dispozitivele care se montează în instalațiile industriale, pentru protecția lor. Sînt descrise sau se dau metodele de dimensionare pentru aparatele detectoare de explozii, dispersie, agenți de stingere, membrane de rupere, clapeți, opritoare de flăcări, închideri hidraulice, închideri moleculare etc. O atenție deosebită se acordă calculului secțiunilor de depresurizare. Tot în această grupă, se prezintă proprietățile gazelor, vaporilor, ceților și pulberilor combustibile.

În capitolul al 9-lea, denumit ,,Securitate și risc industrial", relativ inedit în literatura noastră tehnică, se aduc în discuție noțiunile de risc industrial, evaluarea riscului, risc acceptabil, micșorarea riscului etc.

Lucrarea este bine sistematizată, ilustrată de 144 de figuri și conține numeroase tabele și o bogată bibliografie.

Cartea este utilă în proiectarea dispozitivelor de securitate industrială, atît specialiștilor din proiectare cît și personalului tehnico-inginerese din exploatare și poate constitui baza unor cursuri de securitate industrială, pe diverse trepte de instruire.

B. RACOVIȚĂ

ANA NIMARA
IOSIF DRĂGAN
AUREL IOVI
VASILE URDEA
LIVIA MARTONY
ECATERINA PRINCZ
CONSTANTIN MATEESCU
NICOLAE FRÂNCU

Repartiția microelementelor în soluri tratate cu îngrășăminte cu microelemente

C.Z.: 631.81.095.337

Cu ajutorul unor metode instrumentale sensibile, ca: SAA, polarografie și spectrofotometrie, s-au determinat microelementele rămase în soluri tratate cu îngrășăminte complexe cu microelemente. Se propune o schemă de extracție ce permite stabilirea formei chimice și a disponibilității microelementelor rămase în sol.

The microelements left in soils treated with complex microelements fertilizers were determined by means of SAA, polarography and spectrophotometry. The paper gives an extraction method which makes possible the determination of the chemical form and the availability of the microelements left in the soil.

С помощью чувствительных инструментальных методов, таких как САА, полярография и спектрофотометрия, определялись микроэлементы, оставшиеся в почвах, обработанных комплексными удобрениями, содержащими микроэлементы. В работе предлагается схема экстракции, позволяющая установить химическую форму и содержание микроэлементов в почве.

Chimizarea intensivă a agriculturii a dus la apariția unor deficiențe în repartiția și absorbția unor microelemente de către plante, ca urmare a interacțiunilor complexe ce au loc în sol [1—2]. Pentru a evita administrarea nerațională a îngrășămintelor concentrate cu microelemente care pot fi toxice pentru plante, este bine să se cunoască repartiția microelementelor rămase în sol după administrarea îngrășămintelor.

Numeroase studii de specialitate arată că microelementele prezente în sol se află legate în forme diferite, avînd un anumit grad de accesibilitate pentru plante, și anume [3]:

— microelemente reținute sub formă schimbabilă de complexul adsorbtiv al solului (care se află în echilibru cu microelementele din soluția solului și sînt eliberate pe măsură ce sînt consumate de plante), ușor accesibile plantelor;

— microelemente legate de materia organică din sol, avînd grade diferite de solubilitate și deci accesibilitate diferită, dar care sînt totuși disponibile pentru plante;

— microelemente asociate cu oxizii de fier și aluminiu prin procese de coprecipitare sau adsorbție, greu asimilabile;

— microelemente fixate chimic sau prin legături chimice pe nisip, argilă, greu solubile și deci neasimilabile.

Dr. ing. ANA NIMARĂ, ing. LIVIA MARTONY, ing. ECATERINA PRINCZ, ing. CONSTANTIN MATEESCU și ing. NICOLAE FRÂNCU, Centrul de Chimie — Timișoara.
IOSIF DRĂGAN, Institutul Agronomic — Timișoara.
Dr. ing. AUREL IOVI, Institutul Politehnic — Timișoara. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Ing. VASILE URDEA, Combinatul de Îngrășăminte Chimice „Azomureș", Tîrgu-Mureș.

În această lucrare, se studiază repartiția microelementelor rămase în sol după administrarea îngrășămintelor cu microelemente, pe două tipuri de sol, cernoziom cambic gleizat și luvisol albic.

Partea experimentală

Repartiția microelementelor în soluri tratate cu îngrășăminte cu microelemente s-a determinat prin analiză chimică. Experiențele s-au organizat în casa de vegetație a Institutului Agronomic din Timișoara, în vase experimentale pe două tipuri de sol: cernoziom cambic gleizat și luvisol albic. Planta cultivată a fost ovăzul. După recoltare, s-au luat probe de sol, care s-au pregătit pentru analiză cantitativă prin procedee specifice [4—5]. Ca martor, au servit probe de sol, pregătite în mod analog, netratate cu îngrășăminte cu microelemente.

Ca metode de analiză, s-au folosit:

— spectrofotometrie de absorbție atomică (SAA) pentru determinarea Zn, Mn, Fe, Cu;

— polarografie — pentru determinarea molibdenului, în electrolit suport $HClO_4 + NaClO_4$, 1 M, $E_{1/2} = -0{,}29$ V (ESC) [6];

— spectrofotometrie — pentru determinarea borului — metoda de complexare cu acid carminic, $\lambda = 628$ nm [7].

Rezultate și discuții

În figura 1, se prezintă schema de separare folosită pentru determinarea microelementelor prezente în sol sub forma diverselor fracțiuni.

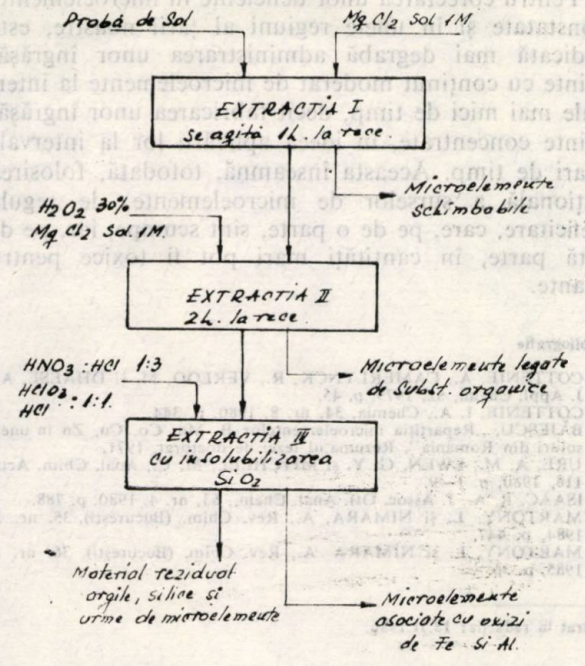


Fig. 1. Schemă de fracționare pentru analiza microelementelor rămase în sol.

Întrucît microelementele Zn, Mn, Fe, Cu s-au determinat prin SAA, s-a făcut și un studiu de interferență prezentat în tabelul 1.

Tabelul 1

STUDII DE INTERFERENȚĂ LA DETERMINAREA MICROELEMENTELOR DIN SOL PRIN METODA SAA ÎN PREZENȚA ALTOR CATIONI

Concentrația elementelor matrice, μg/cm³	Concentrația elementului μg/cm³		Diferență	Eroare, %
	adăugat	găsit		
Fe = 5—20 Mn = 3—6 Mo = 2—10 Zn = 1—2	Cu = 1,00 Cu = 5,00	0,985 5,151	—0,015 +0,151	1,52 2,3
Cu = 1—5 Mn = 3—6 Mo = 2—10 Zn = 1—2	Fe = 5,00 Fe = 20,00	4,953 20,000	—0,047 0,0	0,94 0,0
Cu = 1—5 Fe = 5—20 Mo = 2—10 Zn = 1—2	Mn = 3,00 Mn = 6,00	2,945 5,916	—0,055 —0,084	1,86 1,50
Cu = 1—5 Fe = 5—20 Mn = 2—6 Mo = 2—10	Zn = 1,00 Zn = 2,00	0,979 1,956	—0,021 —0,044	1,02 2,24

Eroarea maximă de determinare este de circa 2,3%.

Bilanțul cantitativ al microelementelor introduse ca îngrășăminte complexe NPK + microelemente și rămase în sol după prima recoltă se prezintă în tabelul 2.

Tabelul 2

MICROELEMENTELE INTRODUSE ȘI RĂMASE ÎN SOL ADMINISTRATE CA ÎNGRĂȘĂMINTE NPK + MICROELEMENTE, RAPORTATE LA 1 kg SOL

Nr. crt.	Microelementul	Cantitate introdusă		Cantitate rămasă			
				cernoziom		luvisol	
		mg	%	mg	%	mg	%
1	Zn	110	100	106	96	96	87
2	Mn	110	100	105	95	104	94
3	Fe	500	100	420	84	460	92
4	Cu	50	100	48	96	46	92
5	B	56	100	53	95	51	91
6	Mo	4,5	100	2,7	60	1,1	25

Se constată că numai o cantitate foarte mică de microelemente este absorbită de plante (ovăz), excepție făcînd molibdenul, pe ambele tipuri de sol, cea mai mare parte din microelementele adăugate rămînînd în sol. Pentru a vedea dacă aceste microelemente vor putea fi asimilate de plante în recoltele viitoare, s-a urmărit repartiția lor în masa solului. Rezultatele experimentale sînt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

REPARTIȚIA MICROELEMENTELOR RĂMASE ÎN MASA SOLULUI RAPORTATE LA 1 kg SOL

Forma chimică	Microelementul analizat	Cantitate reținută			
		cernoziom		luvisol	
		mg	%	mg	%
Microelemente schimbabile	Zn	40	38	4	4,1
	Mn	1,5	1,4	8	8
	Fe	15	4	10	2
	Cu	0,4	0,8	1	2
	B	15	28	2	4
	Mo	0,9	33	0,5	45
Microelemente legate de substanța organică	Zn	25	23	87	90
	Mn	40	38	70	67
	Fe	250	60	20	4
	Cu	40	84	37	72
	B	18	34	39	76
	Mo	1,5	55	0,5	45
Microelemente asociate cu oxizii de fier și aluminiu	Zn	30	28	10	10
	Mn	40	38	20	19
	Fe	75	18	300	65
	Cu	5,5	11	5	11
	B	12	23	10	20
	Mo	0,5	9	0,1	9
Microelemente fixate pe argilă, nisip etc.	Zn	10	9,5	2	2
	Mn	23	22	4	4
	Fe	70	17	120	26
	Cu	2	4	3	7
	B	8	15	—	—
	Mo	—	—	—	—

Din tabelul 3, se desprind următoarele:

— forme de microelemente schimbabile și deci ușor asimilabile de plante prezintă Zn, B și Mo, respectiv, compușii acestor microelemente au suferit

mai puține modificări chimice pe cernoziom, în timp ce pe luvisol doar Mo se mai găsește în formă schimbabilă;

— o cantitate mare de microelemente se află legată de substanța organică din sol, atît pe cernoziom cît și pe luvisol. Microelementele astfel reținute au grade diferite de solubilitate și deci de accesibilitate, determinate de natura materiei organice care participă la procesul de complexare cu ionii metalici;

— o cantitate apreciabilă din microelementele administrate se găsește în ultimele două fracțiuni, asociate cu oxizi de fier și aluminiu și, respectiv, fixate pe argilă și nisip, sub forma unor compuși chimici insolubili, deci greu asimilabili de către plante.

Pe baza acestor date experimentale, se poate trage concluzia asupra concentrației optime de microelemente care să se administreze plantelor. Astfel, nu este indicat să se fabrice îngrășăminte concentrate în microelemente deoarece, în timp, ca urmare a reacțiilor ce au loc în sol, o bună parte din ele se leagă sub forma unor compuși insolubili și deci greu asimilabili în următorii ani.

Pentru corectarea unor deficiențe în microelemente, constatate și în unele regiuni al țării noastre, este indicată mai degrabă administrarea unor îngrășăminte cu conținut moderat de microelemente la intervale mai mici de timp, decît fabricarea unor îngrășăminte concentrate, în ideea aplicării lor la intervale mari de timp. Aceasta înseamnă, totodată, folosirea rațională a surselor de microelemente, de regulă deficitare, care, pe de o parte, sînt scumpe, iar, pe de altă parte, în cantități mari pot fi toxice pentru plante.

Bibliografie

1. COTTENIE, A., CAMERLYNCK, R., VERLOO, M. și DHAESE, A., J. Appl. Chem., **52**, 1979, p. 45.
2. COTTENIE, I. A., Chemia, **34**, nr. 8, 1980, p. 344.
3. BĂJESCU, „Repartiția microelementelor B, Mn, Co, Cu, Zn în unele soluri din România", Rezumatul tezei de doctorat, 1971.
4. URE, A. M., EWEN, G. Y. și MITCHELL, M. C., Anal. Chim. Acta, **118**, 1980, p. 1—9.
5. ISAAC, R. A., J. Assoc. Off. Anal. Chem., **63**, nr. 4, 1980, p. 788.
6. MARTONY, L. și NIMARA, A., Rev. Chim. (București), **35**, nr. 5, 1984, p. 447.
7. MARTONY, L. și NIMARA, A., Rev. Chim. (București), **36**, nr. 1, 1985, p. 36.

Intrat în redacție: 18.II.1986

recenzii

* * * Werkstoffeinsatz und Korrosionsschutz in der chemischen Industrie, 4 überarbeitete Auflage. **Selecția materialelor și protecția contra coroziunii în industria chimică.** Ediția a 4-a revizuită. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1986, 332 pag.

Selecția materialelor și protecția contra coroziunii sînt de o deosebită importanță în industria chimică, atît pentru folosirea în condiții de siguranță a instalațiilor, cît și pentru folosirea judicioasă a resurselor materiale. Reducerea pierderilor care apar datorită coroziunii printr-o selecție convenabilă a materialelor și printr-o protecție activă sau pasivă împotriva coroziunii duce la economisirea unor importante mijloace și capacități productive.

Scrisă de un colectiv format din 14 autori, cartea este împărțită în cinci capitole. Capitolul întîi redă ideile generale referitoare la dezvoltarea proceselor, pregătirea investițiilor, construirea, montarea și punerea în funcțiune a instalațiilor din industria chimică și căile de soluționare folosite pentru organizarea protecției împotriva coroziunii și pentru alegerea economică a materialelor și metodelor de protecție anticorosivă.

În capitolul al doilea, sînt redate utilizările, proprietățile și prelucrările numai a acelor materiale care intră în construcția instalațiilor chimice. De asemenea, sînt menționate și acele materiale care datorită proprietăților lor specifice calitativ superioare sînt indispensabile în instalații.

Capitolul al treilea se ocupă cu descrierea comportării materialelor în mediile care apar cel mai adesea în instalațiile chimice și duc la defecțiuni și pierderi prin coroziune.

În capitolul al patrulea, sînt descrise diferite procedee de protecție împotriva acestor medii corosive: protecție anodică sau catodică, acoperirea cu straturi de polimeri, straturi metalice sau emailuri, tratamente termice ale materialelor sau inhibitori de coroziune. Toate aceste metode tehnico-științifice se aplică pe larg pentru protecția contra coroziunii în industria chimică.

Ultimul capitol prezintă probleme specifice unor ramuri industriale ca, de pildă, prelucrarea țițeiului, reformarea și piroliza hidrocarburilor, obținerea de solvenți, sinteza amoniacului, a acidului azotic, fire și fibre sintetice, diferiți polimeri, celuloză. Acest capitol poate fi privit și ca o particularizare a acțiunii mediilor agresive descrise în capitolul al treilea.

Volumul conține 158 de tabele și este ilustrat cu 152 de figuri ceea ce ușurează parcurgerea lui.

Cartea se adresează inginerilor de utilaje, proiectanților, constructorilor și a chimiștilor care lucrează nemijlocit în instalații, oferindu-le posibilitatea de a găsi rapid o primă informație cu privire la modul de soluționare a protecției contra coroziunii.

N. I. IONESCU

DAMIAN AXENTE
MIHAIL ABRUDEAN
AUREL BÂLDEA

Obținerea hexafluorurii de uraniu în flux continuu

C.Z.: 546.791.6'161

Este prezentată o instalație de laborator pentru producerea hexafluorurii de uraniu în flux continuu. Obținerea hexafluorurii se face într-un reactor în pat fluidizat, la 450—500°C și presiune atmosferică, alimentat continuu, cu ajutorul unui dozator cu melc, cu tetrafluorură de uraniu, pulbere. Tetrafluorura de uraniu s-a obținut prin descompunerea termică a fluorurii duble de amoniu și uraniu. Fluorul obținut electrolitic este introdus în fluxul de azot, utilizat pentru fluidizare. Hexafluorura de uraniu părăsește reactorul printr-un sistem de filtre și este reținută într-un condensator răcit cu vapori de azot lichid. iar reziduul rezultat la fluorurare este extras continuu din reactor. Reactorul este construit din nichel, iar filtrele, dozatorul cu melc și condensatorul, din monel. Conversia uraniului din UF_4 în hexafluorură de uraniu la o singură trecere prin reactorul de fluidizare este de minimum 98%. S-a obținut hexafluorură de uraniu de puritate ridicată în sistem continuu, pornind de la o materie primă impură.

An experimental fluid bed reactor operating at 450—500°C for continuous uranium hexafluoride production is presented. The reactor was continuously fed with crude uranium tetrafluoride powder using a screw feeder. The uranium tetrafluoride was obtained by the thermal decomposition of the ammonium-uranium pentafluoride. The electrolytically generated fluorine was mixed prior to entering the reactor with nitrogen stream used as a fluidizing gas. The uranium haxafluoride was passed through sintered monel filters and condensated as a solid in a refrigerated (—80°C) heat exchanger. The solid residue is continuously removed from the fluidized bed reactor. More than 98% of the uranium tetrafluoride is converted to uranium hexafluoride by a single pass. A high purity uranium hexafluoride is obtained starting from crude (impure) uranium tetrafluoride.

Описана лабораторная установка для получения гексафтористого урана непрерывным способом. Получение гексафторида осуществляется в реакторе с кипящим слоем при 450—500 °С и атмосферном давлении, с непрерывной подачей с помощью червячного дозатора пылевидного тетрафтористого урана. Тетрафтористый уран получался термическим разложением двойного фторида аммония и урана. Получаемый электролитическим путем фтор вводится в ток азота, использующегося для флюидизации. Гексафтористый уран выводится из реактора через систему фильтров и задерживается в конденсаторе, охлаждаемом парами жидкого азота, а остаток от фторирования экстрагируется непрерывно из реактора. Реактор сделан из никеля, а фильтры, червячный дозатор и конденсатор из монеля. Конверсия урана из UF_4 в гексафтористый уран при одном проходе через раектор не менее 98%. Получен таким образом гексафтористый уран высокой чистоты непрерывным способом, исходя их неочищенного сырья.

Hexafluorura de uraniu are un rol important în energetica nucleară, datorită faptului că este materia primă necesară separării izotopului ^{235}U prin diferite metode: difuziune gazoasă, centrifugare, fotodisociere selectivă cu laser etc. [1], cît și pentru obținerea uraniului din concentratele de uraniu [2]. Una dintre cele mai moderne metode de tratare a concentratelor de uraniu prevede fluorurarea acestora în pat fluidizat și distilarea fracționată a hexafluorurii de uraniu pentru obținerea unui produs purificat. Această metodă de rafinare a uraniului are anumite avantaje: separarea uraniului de impuritățile care îl însoțesc în zăcămînt se consideră că se face mai ușor decît prin

Dr. chim. DAMIAN AXENTE, dr. ing. MIHAIL ABRUDEAN și dr. chim. AUREL BÂLDEA, Institutul de Tehnologie Izotopică și Moleculară, Cluj-Napoca.

alte metode; hexafluorura de uraniu pură ca produs final al acestui proces este utilizată ca atare în instalațiile de separare a izotopului ^{235}U; hexafluorura de uraniu este convertibilă în diuranat de amoniu, uraniu metalic sau oxizi de uraniu, necesari pentru combustibilul nuclear.

Hexafluorura de uraniu poate fi utilizată pentru decontaminarea combustibilului nuclear iradiat [3]. În acest scop, combustibilul nuclear epuizat este convertit la hexafluorură de uraniu prin fluorurare, iar hexafluorura este distilată fracționat pentru îndepărtarea impurităților.

Partea experimentală

Hexafluorura de uraniu a fost obținută continuu prin fluorurarea tetrafluorurii de uraniu într-un reactor cu pat fluidizat [4—6], fluxul tehnologic al instalației de laborator utilizată în această lucrare fiind prezentat schematic în figura 1.

Instalația de laborator poate fi alimentată cu fluorură dublă de amoniu și uraniu, NH_4UF_5, sau tetrafluorură de uraniu, UF_4, de diferite proveniențe și purități chimice [7], prin conversie la UF_6 realizîndu-se purificarea avansată a uraniului.

În reactorul *1* (fig. 1), cu funcționare continuă, au loc uscarea și descompunerea fluorurii duble NH_4UF_5 în NH_4F și UF_4 la temperatura de 400—450°C, în curent de azot:

$$NH_4UF_5 \rightarrow NH_4F + UF_4 \qquad (1)$$

Acest reactor cu pat mobil este prevăzut cu un melc de antrenare a pulberii de NH_4UF_5, care se rotește cu viteză constantă, fiind antrenat de motorul M_1. Rezervorul cu sarea dublă este prevăzut cu un agitator mecanic pentru asigurarea unei curgeri continue a pulberii. Reactorul *1* din monel are lungimea de 400 mm și diametrul interior de 15 mm, fiind încălzit din exterior cu ajutorul unei rezistențe electrice, alimentată prin intermediul unui autotransformator.

Descompunerea termică a NH_4UF_5 se realizează în curent de azot sau de heliu, pentru a se evita oxidarea uraniului, aceste gaze inerte fiind introduse cu un debit controlat în rezervorul cu fluorură dublă de amoniu și uraniu și în rezervoarele *2* și *4*.

Tetrafluorura de uraniu, pulbere verde, rezultată la descompunerea NH_4UF_5, se colectează în rezervorul *2* din nichel, iar fluorura de amoniu împreună cu vaporii de apă și acidul fluorhidric se colectează în rezervorul *3* din nichel. Cristalizarea NH_4F pe traiectele pe unde circulă se evită prin menținerea acestora la temperatura de circa 200°C.

Tetrafluorura de uraniu este introdusă în rezervorul *4* al dozatorului cu melc *5* din monel și este antrenată cu ajutorul motorului M_2 (fig. 1).

Reactorul de fluorurare cu pat fluidizat *6* este construit din nichel și are trei părți componente: reactorul propriu-zis, cu lungimea de 250 mm, diametrul interior de 30 mm, prevăzut cu o teacă pentru termocuplu *9* și cu o tubulatură laterală pentru extragerea deșeului de fluorurare (cenușă). La partea inferioară a reactorului se află suportul din monel *7*, iar la partea superioară este poziționat un corp cilindric din nichel cu filtre de monel *8*. Pentru asigurarea unei bune fluidizări, reactorul este vibrat continuu cu ajutorul unui vibrator electromagnetic.

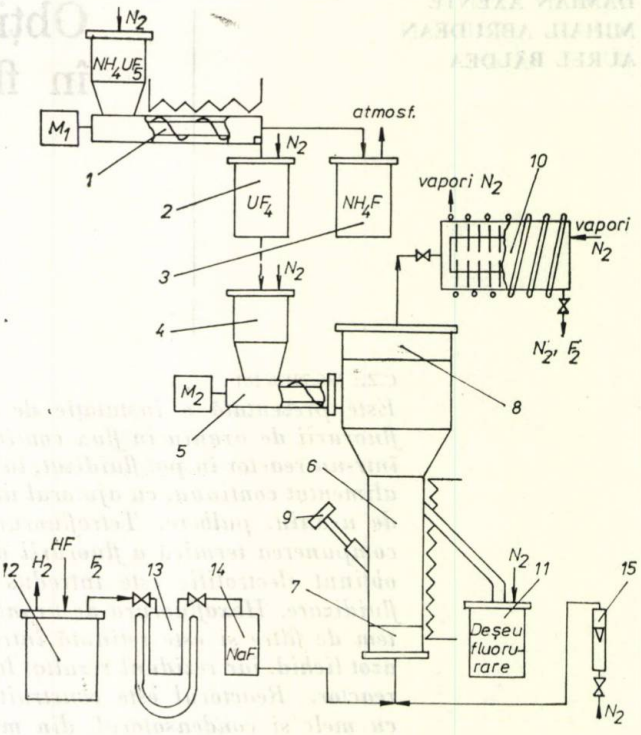


Fig. 1. Instalație de laborator pentru obținerea UF_6 prin fluorurarea tetrafluorurii de uraniu în pat fluidizat: *1* — reactor descompunere NH_4UF_5; *2* — rezervor UF_4; *3* — rezervor NH_4F; *4* — rezervor de alimentare cu UF_4; *5* — dozator cu melc; *6* — reactor de fluorurare în pat fluidizat; *7* — suport; *8* — blocul filtrelor; *9* — termocuplu; *10* — condensator; *11* — rezervor deșeu; *12* — electrolizor; *13* — trapă reținere HF; *14* — absorber; *15* — debitmetru.

La baza reactorului *6* se introduce un amestec N_2—F_2 cu ajutorul căruia se produce fluidizarea pulberii de tetrafluorură de uraniu. Fluorul reacționează cu tetrafluorura de uraniu la 400—500°C:

$$UF_4 + F_2 \rightarrow UF_6 \qquad (2)$$

cu formare de hexafluorură de uraniu în stare gazoasă, care părăsește reactorul pe la partea superioară, pulberea antrenată de curentul gazos fiind reținută pe filtrele *8*. Hexafluorura de uraniu este condensată în schimbătorul de căldură cu tuburi cu aripioare din cupru *10* (fig. 1) cu o suprafață de schimb de căldură de circa 1 m^2, răcit la —80°C cu vapori de azot lichid. Azotul și fluorul nereacționate părăsesc instalația, fiind evacuate în atmosferă. Deșeul de fluorurare este extras continuu prin tubulatura laterală a reactorului *6*, fiind stocat în rezervorul *11*, în care se admite continuu azot, asigurînd un contracurent de gaz, care împiedică condensarea hexafluorurii de uraniu în acest rezervor.

Fluorul necesar obținerii UF_6 este produs prin electroliza unui amestec de KHF_2—2HF, în electrolizorul cu funcționare continuă *12* [7], reacțiile care au loc la electrozi fiind următoarele:

$$\begin{aligned} &\text{Anod: } 2F^- - 2e^- \rightarrow F_2 \\ &\text{Catod: } 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \end{aligned} \qquad (3)$$

Potențialul de electrod calculat plecînd de la căldura de formare a HF la 25°C este de 2,85 V, calculul fiind valabil pentru un sistem reversibil. În realitate, sistemul nu este reversibil, se produc supratensiuni la electrozi și este necesar, prin urmare, să se aplice tensiuni mai mari. Astfel, cu un anod din carbon

fluorul începe să se degaje la o tensiune de 5,5 V [8], iar pentru un anod de nichel fluorul se degajă începînd de la 5 V, aşa cum s-a determinat în această lucrare.

Se utilizează ca electrolit compuşii KF·2HF sau KF·3HF, pentru că aceştia au puncte de topire scăzute (70°C, respectiv 56°C) [9]. La rapoarte KF/HF sub 1/2, temperatura de topire a amestecului creşte brusc peste 100°C, iar la rapoarte peste 1/4, presiunea de vapori a acidului fluorhidric deasupra topiturii este de peste 50 mmHg, în ambele cazuri condiţiile nefiind cele mai potrivite pentru producerea fluorului [9]. Anodul electrolizorului *12* (fig. 1) este realizat din patru bare de nichel cu lungime de 150 mm, cu profil dreptunghiular de 10 × 3 mm, montate pe un corp de cupru, prelungit cu o tijă cilindrică, care străbate flanşa electrolizorului, de care este izolată electric. Catodul este un cilindru din oţel inoxidabil cu diametrul de 126 mm şi lungimea de 140 mm, prevăzut cu doi tiranţi, care trec prin flanşa electrolizorului, fiind de asemenea izolaţi electric de aceasta. Spaţiul anodic unde se degajă fluorul este separat de spaţiul catodic, unde se degajă hidrogenul, cu ajutorul unui clopot metalic [10]. Fluorul este purificat de HF cu ajutorul trapei *13*, din monel, răcită la −80°C şi cu ajutorul absorberului *14* cu NaF, construit, de asemenea, din monel. Debitul azotului necesar fluidizării patului se măsoară continuu cu debitmetrul *15*. Întreaga instalaţie este montată pe un stativ metalic, amplasat într-o nişă cu ventilaţie puternică. S-au luat măsuri speciale de protecţie a muncii prevăzute în raportul [7] pentru lucrul cu fluor, acid fluorhidric, hexafluorură de uraniu, alţi compuşi de uraniu şi de fluor.

Rezultate şi discuţii

Se vor prezenta în continuare rezultatele experimentale obţinute privind descompunerea fluorurii duble de amoniu şi uraniu (1) [11, 12], în reactorul cu melc, cu funcţionare continuă. Reactorul a fost alimentat cu un amestec de NH_4UF_5 şi CaF_2, pulbere de concentraţie iniţială $C_0 = 33{,}74\%$ U, rezultatele experimentale fiind prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

CONCENTRAŢIE MATERIAL ÎNAINTE DE DESCOMPUNERE: $C_0 = 33{,}74\%$ U

Debitul de alimentare, g/h	Temperatura de lucru, °C	Conc. material după trecere prin reactor, C_x, %U	Conversia, X, %
45	300	34,78	31,9
88	300	34,42	20,8
45	350	36,63	88,6
88	350	36,42	82,2
170	350	35,55	55,5
370	350	35,08	41,0
45	400	36,92	100,0
88	400	37,30	100,0
170	400	36,09	72,0
370	400	36,19	75,0

Conversia (X) a fost calculată folosindu-se relaţia:

$$X = \frac{C_x - C_0}{C_\infty - C_0} \cdot 100, \ \% \qquad (4)$$

unde:

C_x este concentraţia materialului după trecere prin reactor, % U;

C_0 — concentraţia materialului înainte de descompunere, % U;

C_∞ — concentraţia materialului pentru conversia totală, % U.

După descompunere termică (1) şi uscare avansată la 400°C, concentraţia produsului este $C_\infty = 37\%$ U, debitul de alimentare a reactorului cu melc fiind cuprins între 45 şi 88 g/h. U^{IV} s-a analizat volumetric, prin titrare cu permanganat de potasiu.

Pentru materialul cu concentraţia iniţială $C_0 = 44{,}68\%$ U s-a atins concentraţia maximă $C_\infty = 50\%$ U în produs, pentru condiţiile de debit şi temperatură prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

CONCENTRAŢIE MATERIAL ÎNAINTE DE DESCOMPUNERE: $C_0 = 44{,}68\%$ U

Debitul de alimentare, g/h	Temperatura de lucru, °C	Conc. material după trecere prin reactor, C_x, %U	Conversia X, %
88	200	45,38	13,0
88	250	47,77	58,0
88	300	48,56	72,9
45	350	50,18	100,0
88	350	49,57	91,9
170	350	49,55	91,5
88	400	50,03	100,0
170	400	49,03	81,7
54	450	49,80	96,2

S-a constatat pentru ambele tipuri de amestecuri ($NH_4UF_5 + CaF_2$) prelucrate că, după atingerea concentraţiilor maxime de circa 37% U, respectiv de circa 50% U, la prima procesare, nu se modifică concentraţia la a doua trecere prin reactorul cu melc, în aceleaşi condiţii de debit şi temperatură. Aceasta indică o descompunere termică şi o uscare practic totală a materialului procesat.

Uraniul din NH_4UF_5 sau UF_4 se poate oxida uşor cu formare de UO_3 sau alţi oxizi, în prezenţa oxigenului din aer, dacă spălarea cu azot a reactorului de descompunere şi a rezervorului (*2*) nu a dus la eliminarea integrală a aerului. Aceasta duce la rezultate parţiale eronate la analiza uraniului prin titrare cu permanganat de potasiu. Datele experimentale prezentate în tabelele 2 şi 3 au fost obţinute utilizînd descompunerea termică a NH_4UF_5 în curent de azot tehnic, cu un conţinut de 0,2—0,4% oxigen.

În tabelul 3 sînt prezentate datele experimentale comparative privind descompunerea unui material cu conţinut iniţial $C_0 = 44{,}68\%$ U, în curent de azot tehnic şi de heliu, în domeniul de temperatură 200—450°C, pentru un debit de alimentare a reactorului cu melc de 88 g/h. La temperatură de 300—450°C,

Tabelul 3

DEBIT DE ALIMENTARE: 88 g/h CONCENTRAȚIE MATERIAL ÎNAINTE DE DESCOMPUNERE: $C_0 = 44{,}68$ % U

Temperatura de lucru, °C	Concentrație material după trecere prin reactor în curent de heliu, % U	Concentrație material după trecere prin reactor, în curent de azot, % U
200	45,66	45,38
250	46,73	47,77
300	49,34	48,56
350	50,14	48,58
400	50,22	49,14
450	50,42	49,16

concentrațiile obținute la descompunerea termică în curent de heliu (lipsit de oxigen) sînt mai mari cu 1—1,5% U, decît cele obținute în curent de azot tehnic. Această diferență de concentrație poate fi pusă pe seama oxidării parțiale a uraniului din probele supuse descompunerii termice, în acest domeniu de temperatură, în curent de azot tehnic.

S-au supus descompunerii termice probe de NH_4UF_5 pur, cu o concentrație inițială $C_0 = 63{,}9\%$ U, rezultatele experimentale fiind prezentate în tabelul 4. În

Tabelul 4

DEBIT DE ALIMENTARE: 88 g/h; CONCENTRAȚIE MATERIAL ÎNAINTE DE DESCOMPUNERE: $C_0 = 63{,}90\%$ U

Temperatura de lucru, °C	Concentrație material după trecere prin reactor, în curent de heliu, % U	Conversia X, %
200	64,62	6,71
250	64,36	4,20
300	64,74	7,80
350	64,53	5,80
400	72,14	76,80
450	72,93	84,10
500	74,63	100

acest caz se observă că pînă la temperatura de 400°C practic nu apare nici o transformare, descompunerea termică fiind totală numai la temperatura de 500°C.

Din tabelele 1— 4 rezultă că conversia NH_4UF_5 în UF_4 depinde de următorii parametrii: concentrația inițială a materialului (C_0), temperatura de lucru a reactorului cu melc și debitul de alimentare sau timpul de staționare a materialului în reactor. Creșterea temperaturii între 200 și 500°C duce la creșterea conversiei, iar creșterea debitului între 45 și 370 g/h, respectiv scăderea timpului de staționare în reactor între 819 și 100 s, provoacă scăderea conversiei.

Creșterea concentrației inițiale a materialului duce la deplasarea conversiei maxime spre limita superioară a domeniului de temperatură utilizat.

Electrolitul necesar pentru producerea fluorului a fost preparat din bifluorură de potasiu (KHF_2) și acid fluorhidric anhidru, care a fost adăugat treptat, pentru a se preveni încălzirea excesivă a electrolizorului datorită reacției exoterme:

$$KHF_2 + 2HF \rightarrow KHF_2 \cdot 2HF \qquad (5)$$

S-a preparat un electrolit care corespunde la un raport molar: KHF_2/HF egal cu 1/2,1. După topirea acestui electrolit la 85—90°C, s-a început electroliza la curenți mici 0,5—1 A, pentru purificarea lui, prin eliminarea urmelor de apă și a altor impurități.

S-a determinat experimental curba caracteristică de funcționare a electrolizorului: debit de fluor în funcție de intensitatea curentului electric de electroliză (fig. 2), prin măsurarea debitului de hidrogen (echivalent cu debitul de fluor).

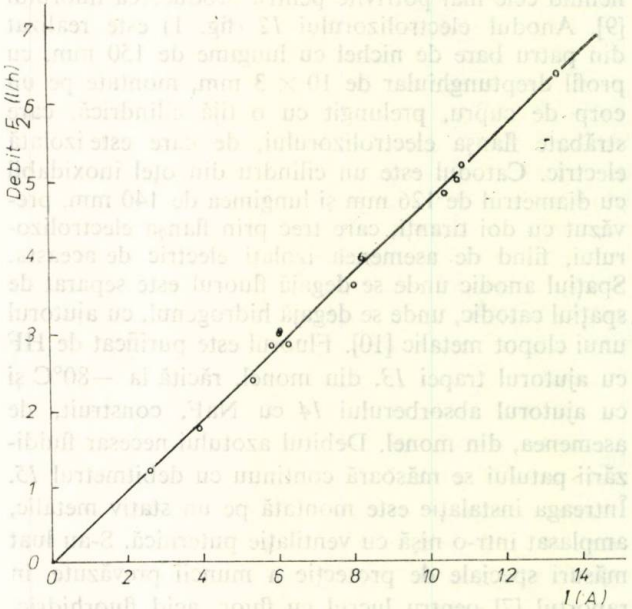


Fig. 2. Debit de fluor în funcție de intensitatea curentului de electroliză.

Fluorul produs de electrolizor este impurificat cu 8%HF [13]. În tabelul 5 este prezentată variația debi-

Tabelul 5

Intensitatea curentului, A	Debitul măsurat pe hidrogen, l/h	Debitul teoretic de fluor, l/h	Densitatea de curent, A/cm²
2,55	1,18	1,16	0,21
3,90	1,75	1,77	0,32
5,30	2,40	2,41	0,44
5,80	2,85	2,64	0,48
6,00	3,03	2,73	0,50
6,30	2,85	2,86	0,52
8,00	3,60	3,64	0,66
8,20	3,95	3,75	0,68
10,40	4,82	4,73	0,86
10,70	5,00	4,89	0,89
13,40	6,37	6,10	1,12

tului măsurat de hidrogen (debit real de fluor) și a debitului teoretic de fluor în funcție de intensitatea curentului de electroliză, respectiv densitatea de curent.

S-a constatat experimental că electrolizorul a funcționat bine la temperatura de 80—100°C atunci cînd s-a menținut un raport KHF_2/HF cuprins între 1/3 și 1/2; cînd conținutul de HF scade sub limita infe-

rioară, tensiunea dintre cei doi electrozi creşte şi nu se mai produce fluor. La concentraţii de HF mai mari de limita superioară (1/3), coroziunea diferitelor subansambluri ale electrolizorului care vin în contact cu electrolitul şi cu acidul fluorhidric este mai pronunţată.

În tabelul 6 sînt prezentate rezultatele experimentale privind obţinerea hexafluorurii de uraniu prin fluorurarea tetrafluorurii de uraniu, material cu un conţinut de 37% U (obţinut anterior), în pat fluidizat, la un debit de fluidizare de 50 l azot/h, volumul patului fluidizat fiind de 0,14 l. În experienţele prezentate în tabelul 6 reactorul în pat fluidizat a fost încărcat iniţial cu material, nefiind alimentat în timpul fluorurării. Din pierderea în greutate a materialului supus fluorurării s-a calculat viteza de fluorurare, (coloana 7, tabelul 6), care s-a raportat la volumul patului fluidizat. Viteza de fluorurare depinde de concentraţia iniţială în uraniu a materialului supus fluorurării şi de temperatura patului fluidizat [14—17]. În aceste experienţe s-a realizat o conversie de 97,8%, calculată utilizînd concentraţia iniţială a materialului supus fluorurării (37% U) şi concentraţia finală a patului fluidizat (1,28% U). Randamentul de utilizare a fluorului a fost de circa 25%, concentraţia lui fiind de 2,7% în curent de azot.

În tabelul 7 sînt prezentate rezultatele experimentale obţinute la fluorurarea în pat fluidizat la 450—500°C, la un debit de fluidizare de 50—100 l/h a unor materiale cu concentraţia de 37% U; 49,8% U, respectiv 75,79% U, (UF_4 pur), reactorul fiind alimentat continuu; s-a extras deşeu de fluorurare şi s-a produs hexafluorură de uraniu în mod continuu. S-a realizat o conversie a uraniului de 94—99% prin fluorurarea unui material cu o concentraţie de 37—75,79% U, la o viteză a gazului de fluidizare de circa 0,02—0,04 $m \cdot s^{-1}$. Se menţionează că atît randamentul de producere a hexafluorurii de uraniu (99%), cît şi conversia de (99%) la o singură trecere a materialului prin reactorul de fluorurare sînt parametrii prezentaţi şi în diferite publicaţii cu caracter tehnic pentru instalaţii de obţinere a UF_6 în sistem continuu [4,16].

S-a constatat experimental că la viteze ale gazului de fluidizare de 0,02—0,04 m. s^{-1}, la temperatura de 450°C, trebuie să se lucreze cu un exces de fluor de circa 20%, pentru a se realiza conversia tetrafluorurii de uraniu în hexafluorură de uraniu. În cazul cînd se lucrează sub această limită, se realizează o utilizare integrală a fluorului, însă nu se produce hexafluorură de uraniu, ci fluoruri intermediare de uraniu: U_4F_{17}; U_2F_9 sau UF_5 [14], viteza de formare a acestor fluoruri fiind mai mare decît viteza de formare a UF_6 [16].

Randamentul de utilizare a fluorului (eficienţa) este mai mare la concentraţii în uraniu mai ridicate ale materialului supus fluorurării, dar practic nu depinde de concentraţia fluorului în amestecul gazos de fluidizare, în limitele de concentraţie utilizate în această lucrare (tabelul 7).

Analiza chimică a hexafluorurii de uraniu produsă în flux continuu s-a făcut în conformitate cu normele [18] prevăzute pentru manipularea şi analiza UF_6, utilizată la alimentarea instalaţiilor de separare a izotopilor uraniului. După prelevarea probei de UF_6 lichid într-un tub special de teflon [7], tubul de probă se răceşte în azot lichid şi după deschidere se introduce într-o capsulă de platină cu apă dublu distilată, unde are loc hidroliza hexafluorurii de uraniu la fluorură de uranil. Prin hidropiroliza fluorurii de uranil la 850°C, într-un cuptor electric, s-a realizat conversia probei la U_3O_8, care se cîntăreşte la balanţa analitică. Conţinutul de uraniu s-a calculat cu ajutorul relaţiei:

$$\% U = \frac{\text{factor gravimetric} \cdot g(U_3O_8)}{g(UF_6)} \cdot 100 \qquad (6)$$

unde:

— factorul gravimetric (g U/g U_3O_8) = 0,8480, pentru un compus cu o concentraţie izotopică naturală [19];
— $g(U_3O_8)$ este masa reală determinată, corectată pentru masa impurităţilor ca oxizi, determinaţi prin analiza spectrografică;
— $g(UF_6)$ — masa probei de UF_6 luată în lucru.

Tabelul 6

Cant. iniţială a materialului, g	Concentraţie iniţială, % U,	Temperatură pat fluidizat, °C	Timp de fluorurare, h,	Conc. iniţială în pat fluidizat, mol U/l	Viteză de fluorurare, mol/l·s	Conversie uraniu, %
79	37	—	—	—	—	—
66,83	21,60	425	3	0,276	$2,56 \cdot 10^{-5}$	53,1
60,95	12,80	440	2,50	0,133	$1,49 \cdot 10^{-5}$	74,9
53,93	1,28	500	3,25	**0,159**	$1,36 \cdot 10^{-5}$	97,8

Tabelul 7

Concentraţie iniţială, % U	Debit de alimentare, mol/h	Debit de producere, mol/h	Conversie uraniu, %	Producţie UF_6, η, %	T, °C	Conc. fluor, %	Utilizare fluor, η, %
37,00	0,0256	**0,0227**	94,2	93,50	500	4,40	23,70
49,80	**0,0214**	**0,0214**	99,0	99,70	500	4,40	22,20
75,79	**0,0634**	0,0640	99,0	98,06	450	3,55	41,80
75,79	**0,0598**	0,0600	99,0	99,00	450	7,40	36,30
75,79	**0,0500**	0,0470	99,0	94,00	450	7,40	28,30
75,79	**0,0639**	0,0639	99,0	98,70	450	6,55	43,20

Probele de U_3O_8 au fost supuse analizei chimice pentru determinarea impurităţilor la laboratorul de analize chimice (tabelul 8).

Tabelul 8

Element	Simbol	Concentraţie impurităţi, p.p.m., faţă de U		
		proba 1	proba 2	proba 3
Aluminiu	Al	135,0	230,00	36,50
Bor	B	0,3	0,15	0,15
Carbon	C	18,0	43,00	19,00
Cadmiu	Cd	< 0,3	0,30	< 0,30
Crom	Cr	24,5	19,70	23,00
Cupru	Cu	5,4	6,40	5,70
Fier	Fe	127,0	31,50	35,00
Fluor	F	2,9	3,10	3,60
Magneziu	Mg	16,2	9,50	10,70
Molibden	Mo	80,0	54,50	29,00
Nichel	Ni	18,0	21,00	7,80
Siliciu	Si	32,0	50,50	83,00
Mangan	Mn	9,0	4,30	1,10
Clor	Cl	38,0	36,60	41,60
Fosfor	P	130,0	175,00	20,00
Plumb	Pb	16,5	6,90	13,00
Staniu	Sn	5,3	1,30	4,10
Vanadiu	V	< 5,0	< 5,00	< 5,00
Titan	Ti	5,6	0,30	0,30

Conţinutul de uraniu calculat conform relaţiei (6) este de 67,60%, faţă de un conţinut teoretic de 67,67%. Luîndu-se în considerare rezultatele analizelor chimice, rezultă că s-a obţinut hexafluorură de uraniu de înaltă puritate.

Concluzii

— S-a produs hexafluorură de uraniu de înaltă puritate în flux continuu prin fluorurarea tetrafluorurii de uraniu impure într-un reactor în pat fluidizat.

— Randamentul de producere a UF_6 este de minimum 98%, iar conversia uraniului din materia primă la o singură trecere prin reactor este de 98%.

— Concentraţia materialelor de alimentare a reactorului a fost cuprinsă între 37 şi 75,79% U.

— Materialele din care au fost construite reactorul de conversie a NH_4UF_5, reactorul de fluorurare, electrolizorul şi celelalte părţi componente ale instalaţiilor: monel, nichel, cupru, oţel inoxidabil, teflon, au avut o comportare satisfăcătoare, avînd o rezistenţă ridicată la coroziune în mediu de fluor, acid fluorhidric, hexafluorură de uraniu, $KHF_2 - 2HF$.

Bibliografie

1. * * * Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie U, Ergänzungsband A 2, Isotope, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1980, p. 74, 90, 141.
2. BRUCE, F. R. FLETCHER, J. M. şi HYMAN, H. H. ,,Process Chemistry", 3, Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris, 1961, p. 98.
3. BRUCE, F. R., FLETCHER, J. M., HYMAN, H. H. şi KATZ, J. J. ,,Process Chemistry", 1, Pergamon Press Ltd. London, 1956, p. 261.
4. VOGEL, G., STEUNENBERG, R., DANDERS, O. ,,Process Chemistry", 3, Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris, 1961, p. 113, 116.
5. BRATER, C. D. şi SMILEY, H. S. ,,Process Chemistry", 2, Pergamon Press, London, New York, Paris, Los Angeles, 1958, p. 98.
6. * * * Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie U, A 3, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1981, p. 129.
7. BÂLDEA, A., ABRUDEAN, M. şi AXENTE, D. Raport ITIM, 15.06.1984.
8. LEVEL, A. ,,Bulletin d'Information Scientifique et Techniques", CEA, Franţa, BIST nr. 161, 1971, p. 62.
9. CADY, M. G. ,,Fluorine Chemistry" (Ed. J. H. Simons) A. P. New York, 1951, p. 293.
10. ABRUDEAN, M., AXENTE, D., BÂLDEA, A., MANIU, G. şi LITEANU, E. Raport ITIM, 15.07.1983.
11. * * * Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie U, Erganzungsband C 8 Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1980, p. 80.
12. ROBINSON, E. R., GEERTSMA, C. I. şi PAYNTER, C. I. ,,The production of uranium tetrafluoride by calcination of amonium uranous fluoride in a fluidized bed", Proc. Inst. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1964.
13. BERGERET, M. Énergie Nucléaire, 7, nr. 2, 1956, p. 96.
14. LEVEL, A. Énergie Nucléaire, 6, nr. 4, 1964, p. 225.
15. MERCEA, V., BRATU, C., AXENTE, D., ABRUDEAN, M. şi BÂLDEA, A. ,,Hexafluorura de uraniu material de mare importanţă pentru energetica nucleară", Simpozionul ,,Realizări ale cercetării şi proiectării tehnologice şi industriei în energetica nucleară", IRNE, Piteşti, 1984.
16. SEVCENKO, B. V. şi SUDARIKOV, N. B. ,,Tehnologia uraniului", Goshimizdat, Moskova, 1961, p. 288.
17. AXENTE, D., ABRUDEAN, M. şi BÂLDEA, A. ,,Obţinerea UF_{66} în sistem continuu" Simpozionul ,,Realizări ale cercetării şi proiectării tehnologice şi industriei în energetica nucleară" IRNE, Piteşti, 1985.
18. * * * ,,Procedure for handling and analysis of uranium bexafluoride" 2. Analysis, Oak Ridge Operations Office, USAEC, Oak Ridge, Tennessee, 1972, p. 3.
19. MACAROVICI, C. ,,Chimia analitică cantitativă" Ed. Tehnică, Bucureşti, 1959, p. 250.

Intrat în redacţie: 23.XII, 1985

recenzii

* * * Handbuch der Plast-technik. **Manual de prelucrare a materialelor plastice.** Editura VEB Deutscher Verlag fur Grundstoffindustrie, Leipzig, 1985, 563 pag.

Prelucrarea materialelor plastice şi aplicaţiile lor au cunoscut o dezvoltare impetuoasă în ultimile decenii, pentru că aceste produse au dus la o creştere importantă a eficienţei producţiei industriale. Studiul ştiinţific al domeniilor tehnicii prelucrării acestor materiale s-a făcut printr-o colaborare interdisciplinară a cercetătorilor şi practicienilor, a oamenilor de ştiinţă din domeniul ştiinţelor naturii şi tehnicii.

Noile cuceriri ale chimiei-fizice şi ale matematicii au contribuit decisiv la dezvoltarea tehnicilor prelucrării materialelor plastice. Industria constructoare de maşini şi automatica au sprijinit acest proces prin soluţii noi în privinţa utilajelor tehnice şi liniilor tehnologice cu productivitate tot mai ridicată. În ultimul timp, un salt uriaş în acest domeniu s-a făcut prin aplicarea microelectronicii. Ţinînd seama de aceste tendinţe de dezvoltare, autorii manualului au încercat să dea o imagine cît mai completă asupra teoriei şi practicii prelucrării şi aplicării materialelor plastice şi, în acelaşi timp, să precizeze importanţa diverselor domenii particulare. Astfel, sînt examinate mai întîi proprietăţile fizice şi chimice ale materialelor plastice, prezentîndu-se nivelul actual în tehnica prelucrării şi măsurării proceselor. Sînt examinate, apoi, tehnicile pregătitoare ale amestecurilor de polimeri, intrîndu-se apoi în bazele teoretice şi practice ale prelucrării polimerilor prin presare, turnare, calandrare, laminare, caşerare, sinterizare, prelucrarea polimerilor celulari, prelucrarea prin aşchiere, îmbinarea polimerilor. Materialele plastice ce fac obiectul manualului cuprind o gamă largă de polimeri: fenoplaste, aminoplaste, poliesteri, răşini epoxidice, derivaţi celulozici polioximetilenă, poliacrilaţi, poliolefine, polimeri halogenaţi, polistiren etc.

Colectivul de autori cuprinde 23 de oameni de ştiinţă şi practicieni din R.D.G. şi U.R.S.S. care au avut în vedere rezultatele cercetărilor pe plan mondial, prefigurînd viitorul acestui domeniu. Citate ample uşurează accesul la publicaţiile originale. Autorii au completat prezentarea, în mod necesar comprimată în unele capitole, prin figuri, diagrame şi tabele instructive. O bibliografie vastă, conţinînd monografii, articole şi publicaţii ale firmelor, precum şi brevete măreşte volumul informaţiei.

Manualul, cuprinzînd întreg complexul de domenii de la sinteza polimerilor pînă la aplicaţiile materialelor plastice, este destinat unui public larg, de la practicieni cu experienţă în domeniu pînă la studenţi.

S. COCA

ILIE SIMINICEANU
CORNELIU PETRILĂ
DUMITRU JIANU

Reformarea secundară cu exces de aer

C.Z.: 665.642

Se studiază influența debitului și a temperaturii aerului de proces asupra reformării secundare din instalațiile de fabricare a amoniacului din gaz natural. Se stabilește un model matematic care include ecuațiile echilibrului termodinamic al procesului catalitic, ecuațiile de bilanț de masă și cele de bilanț termic pentru procesul global de reformare secundară. Adecvanța modelului este testată direct pe un reactor industrial. Modelul poate prezice temperatura finală cu o abatere de 0,07% iar gradul de transformare al metanului cu o abatere (față de cel real) de 2%. Rezolvarea modelului este efectuată folosind metoda Newton-Raphson prin programare în BASIC pe un calculator FELIX M-18. Rezultatele indică o creștere liniară a temperaturii finale atît cu T_a cît și cu R_2. Cei doi parametri au efecte favorabile asupra gradului de transformare al metanului. Rezultatele pot fi folosite în cazul modificării instalațiilor convenționale prin atașarea unui bloc de separare a gazului de purjă și recircularea hidrogenului.

The influence of the flow rate and of the process air temperature on the secondary reforming in the ammonia plants was studied. A mathematical model is given which contains the thermodynamic equilibrium equations of the catalytic process, the mass balance and thermal balance equations for the secondary reforming overall process. The adequacy of the model is directly tested on an industrial reactor. The model predicts the final temperature with an error margin of 0.07% and the methane transformation degree with an error margin of 2%. The solving of the model is done using the Newton-Raphson method by a basic programme on a FELIX M-18 computer. The results indicate a linear increase of the final temperature both with T_a and R_2. These two parameters have favourable effects on the degree of methane conversion. The results may be used in the case of conventional plants modification by attaching a block for the sepaation of the purging gas and for the recycling of hydrogen.

Изучается влияние расхода и температуры технологического воздуха во вторичном риформинге на установках производства аммиака из природного газа. Составляется математическая модель, включающая уравнения термодинамического равновесия каталитического процесса, уравнения материального баланса и теплового баланса для общего процесса вторичного риформинга. Применимость модели проверялась непосредственно на промышленном реакторе. Модель может предсказывать конечную температуру с отклонением 0,07%, а степень превращения метана с отклонением (по сравнению с реальной) 2%. Решение модели осуществляется при помощи метода Ньютон-Рафсон, программированием в БЕЙЗИК на калькуляторе ФЕЛИКС М-18. Результаты показывают, что конечная температура растет линейно с ростом как T_a, так и P_2. Эти два параметра влияют положительно на степень превращения метана. Результаты могут применяться в случае модификации конвенциональных установок присоединением блока разделения газа продувки и рециркуляцией водорода.

În instalațiile actuale de fabricare a amoniacului, transformarea gazului natural în gaz brut de sinteză se efectuează în două trepte [1]. Treapta întîi, numită și *reformare primară*, realizează transformarea totală a hidrocarburilor superioare în metan [2, 3] și conversia parțială a metanului cu vapori de apă în H_2, CO, CO_2, potrivit ecuațiilor stoichiometrice independente (1) și (2):

$$CH_4 + H_2O = CO + 3\,H_2 \qquad (1)$$

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 \qquad (2)$$

Viteza globală a acestui proces catalitic puternic endoterm este determinată de transferul de căldură către suprafața de reacție [4, 5]. Ca urmare, bilanțul de materiale al reformării primare poate fi efectuat pe baza modelului matematic al desfășurării sale la echilibru. Acest model este un sistem de ecuații algebrice neliniare, care exprimă dependența gradelor de transformare α_1 și β_1 de parametrii tehnologici: temperatura (T_1), presiunea (P_1) și raportul molar inițial $R_1 = \frac{n^0_{H_2O}}{n^0_C}$ [3, 6]. Pe baza acestui model, se poate determina setul de parametri pentru care transformarea metanului este totală ($\alpha_1 = 1$): tem-

Dr. ing. ILIE SIMINICEANU și ing. CORNELIU PETRILĂ Institutul Politehnic—Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Chim. DUMITRU JIANU, Centrul de Cercetări pentru Îngrășăminte Chimice—Craiova.

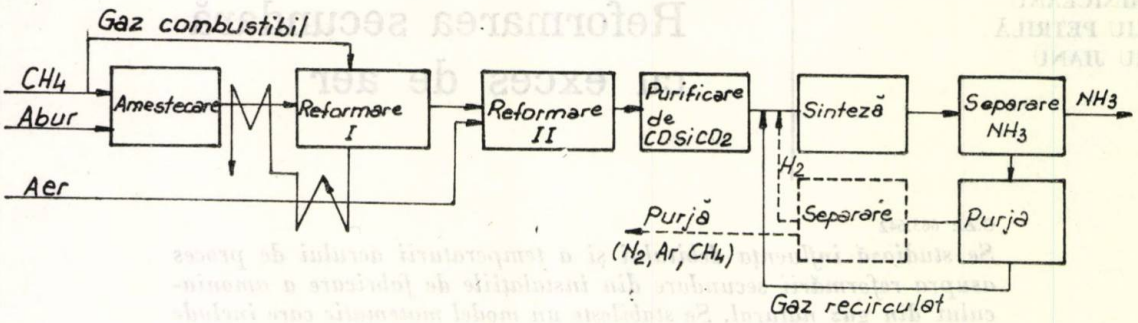


Fig. 1. Schema bloc a procesului tehnologic de obţinere a amoniacului din gaz natural, cu recircularea hidrogenului din gazele de purjă.

peraturi cît mai ridicate, presiuni cît mai coborîte şi exces mare de abur ($R_1 > 4{,}0$). În practica industrială, însă, aceşti parametri au evoluat în sensul opus creşterii lui α_1, pentru a reduce consumul specific de energie. Ca urmare, gradul de transformare real al metanului nu depăşeşte, în prima treaptă, 60—70%.

În treapta a doua — *reformarea secundară* — continuă transformarea metanului conform reacţiilor (1) şi (2). datorită creşterii temperaturii, determinată de arderea unei părţi din hidrogenul format în prima treaptă cu oxigenul din aerul tehnologic:

$$O_2 + 2\,H_2 = 2\,H_2O \qquad (3)$$

Procesul global de reformare secundară este descris stoichiometric de ecuaţiile (1)—(3). Transformarea oxigenului în reacţia (3) este totală. Gradul de transformare al metanului în treapta a doua (α) trebuie să fie mai mare de 95% astfel încît concentraţia metanului rămas în gazul uscat brut să nu depăşească 0,3—0,5% [1]. Debitul de aer tehnologic introdus în reformerul secundar se poate determina cu precizie, pe baza bilanţului de materiale al întregii instalaţii [7]. Cînd gazele de purjă nu sînt recirculate, iar raportul reactanţilor la sinteză este cel stoichiometric, debitul de aer depinde numai de debitul şi compoziţia gazului natural precum şi de gradele de transformare în procesele care preced sinteza. În cazul în care gazele de purjă sînt prelucrate în scopul recirculării hidrogenului, debitul de aer tehnologic depinde şi de performanţele procesului de separare (gradele de separare), de cantitatea şi compoziţia gazelor recirculate. În figura 1, este redată schema simplificată a unei instalaţii convenţionale, la care s-a ataşat un bloc de separare a gazelor de purjă, în scopul recirculării hidrogenului. Această modificare a instalaţiei convenţionale duce la creşterea producţiei de amoniac cu 6—7% [7]. Pentru a menţine raportul stoichiometric al reactanţilor, în aceste condiţii, trebuie mărit debitul de aer tehnologic cu 4—5%. Evident, aceste cifre sînt valabile numai pentru instalaţia analizată [7]. Creşterea debitului de aer tehnologic modifică însă parametrii de operare, nu numai la reformarea secundară, ci şi la procesele din aval, inclusiv la sinteză. Ca urmare, apar o serie de întrebări: cît sînt de mari aceste modificări? pot suporta instalaţiile actuale aceste modificări? Evident, experimentarea directă, la scară industrială, poate duce la răspunsurile cele mai corecte. Dar aceasta comportă riscuri şi cheltuieli uriaşe.

În această lucrare, se studiază influenţa excesului de aer şi a temperaturii acestuia asupra unor performanţe ale reformerului secundar: temperatura finală (T), gradul de transformare al metanului (α), concentraţia metanului netransformat la ieşire (X_{CH_4}). Pentru aceasta, se foloseşte metoda simulării pe calculator pe baza unui model matematic al desfăşurării procesului autoterm la echilibru. Modelul este mai întîi testat pe o instalaţie industrială.

1. Stabilirea şi testarea modelului matematic

Reformarea secundară este, ca şi reformarea primară, un proces a cărui viteză este determinată de fenomenele de transfer. Ca urmare, pentru dimensionarea utilajului, va trebui să se folosească un model cinetic bazat pe transferul de căldură în stratul fix de catalizator, precum şi pe transferul de masă şi de căldură în flacăra arzătorului. Pentru scopul urmărit în această lucrare, însă, este suficient un model algebric care include: ecuaţiile echilibrului termodinamic al reacţiilor (1) şi (2), ecuaţiile de bilanţ de masă ale componentelor în procesul descris de ecuaţiile stoichiometrice (1) — (3), precum şi ecuaţiile bilanţului termic al procesului global de reformare secundară.

Deoarece reacţia (3) este practic totală, echilibrul procesului de reformare secundară este descris de constantele K_{p1} şi K_{p2} ale reacţiilor (1) şi (2). Utilizînd ecuaţiile algebrice de bilanţ stabilite anterior [8]

$$K_{p1} = \frac{\left(\dot{x}^0_{CO} - \dot{x}^0_{CO}\,\beta/\alpha + \alpha - \beta\right)\left(\dot{x}^0_{H_2} + \dot{x}^0_{CO}\,\beta/\alpha - 2\,\dot{x}^0_{O_2} + 3\,\alpha + \beta\right)^3 P^2}{(1-\alpha)\left(\dot{x}^0_{H_2O} - \dot{x}^0_{CO}\,\beta/\alpha + 2\,\dot{x}^0_{O_2} - \alpha - \beta\right)(S + 2\,\alpha)^2} \qquad (4)$$

$$K_{p2} = \frac{\left(\dot{x}^0_{CO_2} + \dot{x}^0_{CO}\,\beta/\alpha + \beta\right)\left(\dot{x}^0_{H_2} + \dot{x}^0_{CO}\,\beta/\alpha - 2\,\dot{x}^0_{O_2} + 3\,\alpha + \beta\right)}{\left(\dot{x}^0_{CO} - \dot{x}^0_{CO}\,\beta/\alpha + \alpha - \beta\right)\left(\dot{x}^0_{H_2O} - \dot{x}^0_{CO}\,\beta/\alpha + 2\,\dot{x}^0_{O_2} - \alpha - \beta\right)} \qquad (5)$$

şi considerînd comportarea de gaz ideal a masei de reacţie, se obţin ecuaţiile (4) şi (5) [3, 8]:

unde:

$$S = 1 + \dot{x}^0_{CO} + \dot{x}^0_{CO_2} + \dot{x}^0_{H_2} + \dot{x}^0_{H_2O} + \dot{x}^0_{N_2} \qquad (6)$$

Pentru calculul constantelor de echilibru, s-au stabilit relaţiile (7) şi (8), pe baza datelor din tabelul 1. Aceste ecuaţii sînt mai precise decît relaţiile simple aplicate anterior [6, 8].

$$\lg K_{p1} = -\frac{9861{,}111}{T} - 11{,}870 - 2{,}0585\cdot 10^{-3}\cdot T + 0{,}1779\cdot 10^{-6}\cdot T^2 + 8{,}3432 \lg T \qquad (7)$$

$$\lg K_{p2} = \frac{2217{,}180}{T} - 3{,}27467 + 0{,}3534\cdot 10^{-3} T - 0{,}0507\cdot 10^{-6} T^2 + 0{,}2969 \lg T \qquad (8)$$

Temperatura la ieşirea din reactor se poate determina cu ecuaţia bilanţului termic al procesului autoterm—adiabat (9):

$$Q_0 + Q_{proces} = Q \qquad (9)$$

unde:

$$Q_0 = n^0_{CH_4}\left[\sum_i \dot{x}^0_i \int_{298}^{T} C_{pi}\,dT\right] \qquad (10)$$

$$Q_{proces} = n^0_{CH_4}\left[\alpha\left(-\Delta_{R_1} H^0_T\right) + \beta\left(1 + \dot{x}^0_{CO}/\alpha\right)\left(-\Delta_{R_2} H^0_T\right) + 2\,\dot{x}^0_{O_2}\left(-\Delta_{R_3} H^0_T\right)\right] \qquad (11)$$

$$Q = n^0_{CH_4}\left[(1-\alpha)\int_{298}^{T} C_{p_{CH_4}}\,dT + \left(\dot{x}^0_{CO} + \alpha - \beta - \dot{x}^0_{CO}\,\beta/\alpha\right)\int_{298}^{T} C_{p_{CO}}\,dT + \left(\dot{x}^0_{H_2O} + 2\,\dot{x}^0_{O_2} - \dot{x}^0_{CO}\,\beta/\alpha - \alpha - \beta\right)\int_{298}^{T} C_{p_{H_2O}}\,dT + \left(\dot{x}^0_{CO_2} + \dot{x}^0_{CO}\,\beta/\alpha + \beta\right)\int_{298}^{T} C_{p_{CO_2}}\,dT + \left(\dot{x}^0_{H_2} + \dot{x}^0_{CO}\,\beta/\alpha - 2\,\dot{x}^0_{O_2} + 3\alpha + \beta\right)\int_{298}^{T} C_{p_{H_2}}\,dT + \dot{x}^0_{N_2}\int_{298}^{T} C_{p_{N_2}}\,dT\right] \qquad (12)$$

Termenii din ecuaţiile (10) — (12) sînt dezvoltaţi pe baza datelor din tabelul 1 şi se obţine, final, relaţia (13):

$$\left[A - 0{,}291\,\dot{x}^0_{O_2} + 3{,}256\alpha + 1{,}162\,\beta\left(1 + \dot{x}^0_{CO}/\alpha\right)\right]\cdot 10^{-6} T^3 + \left[B + 3{,}443\,\dot{x}^0_{O_2} - 18{,}838\,\alpha + 3{,}225\cdot\beta\left(1 + \dot{x}^0_{CO}/\alpha\right)\right]\cdot 10^{-3}\cdot T^2 + \left[C - 12{,}22\,\dot{x}^0_{O_2} + 33{,}156\cdot\alpha + 1{,}18\cdot\beta\left(1 + \dot{x}^0_{CO}/\alpha\right)\right]\cdot T + 40\,124{,}32\,\alpha - 10\,455{,}484\cdot\beta\left(1 + \dot{x}^0_{CO}/\alpha\right) - 112\,252{,}487\cdot \dot{x}^0_{O_2} - A\cdot 10^{-6}\cdot T_0^3 - B\cdot 10^{-3} T_0^2 - C T_0 = 0 \qquad (13)$$

în care:

$$\left.\begin{aligned} A &= 1{,}388 - 0{,}114\,\dot{x}^0_{H_2O} - 0{,}153\,\dot{x}^0_{CO} - 0{,}825\,\dot{x}^0_{CO_2} + 0{,}093\,\dot{x}^0_{H_2} - 0{,}115\,\dot{x}^0_{N_2} - 0{,}269\,\dot{x}^0_{O_2} \\ B &= 8{,}922 + 1{,}641\,\dot{x}^0_{H_2O} + 1{,}045\,\dot{x}^0_{CO} + 4{,}266\,\dot{x}^0_{CO_2} + 0{,}033\,\dot{x}^0_{H_2} + 0{,}909\,\dot{x}^0_{N_2} + 1{,}495\,\dot{x}^0_{O_2} \\ C &= 3{,}422 + 6{,}890\,\dot{x}^0_{H_2O} + 6{,}250\,\dot{x}^0_{CO} + 6{,}850\,\dot{x}^0_{CO_2} + 6{,}880\,\dot{x}^0_{H_2} + 6{,}300\,\dot{x}^0_{N_2} + 6{,}130\,\dot{x}^0_{O_2} \end{aligned}\right\} \qquad (14)$$

Admiţînd valori medii ale capacităţilor calorice molare, valabile în intervalul de temperatură $T_0 - T$, ecuaţia (13) capătă forma simplă (13'):

$$T = T_0 + \frac{1}{\overline{C}}\left[(-49\,271{,}2)\,\alpha + 9838{,}2\,\beta\left(1 + \dot{x}^0_{CO}/\alpha\right) + 2\,\dot{x}^0_{O_2}\cdot 57\cdot 798{,}0\right] \qquad (13')$$

unde:

$$\overline{C} = C_{p_{CH_4}} + \dot{x}^0_{H_2O} C_{p_{H_2O}} + \dot{x}^0_{CO} C_{p_{CO}} + \dot{x}^0_{CO_2} C_{p_{CO_2}} + \dot{x}^0_{H_2} C^0_{p_{H_2}} + \dot{x}^0_{N_2} C_{p_{N_2}} + \dot{x}^0_{O_2} C_{p_{O_2}} \qquad (14')$$

Rapoartele molare iniţiale ($\dot{x}^0_i$), care apar în relaţiile (4)—(6) şi (10)—(14). pot fi exprimate în funcţie de gradele de transformare de la reformarea primară (α, β) şi rapoartele R_1 şi R_2:

$$\dot{x}^0_{CO} = \frac{\alpha_1 - \beta_1}{1 - \alpha_1}; \quad \dot{x}^0_{H_2O} = \frac{R_1 - \alpha_1 - \beta_1}{1 - \alpha_1}; \quad \dot{x}^0_{CO_2} = \frac{\beta}{1 - \alpha_1}$$

$$\dot{x}^0_{H_2} = \frac{3\alpha_1 + \beta_1}{1 - \alpha_1}; \quad \dot{x}^0_{N_2} = \frac{0{,}79\,R_2}{1 - \alpha_1}; \quad \dot{x}^0_{O_2} = \frac{0{,}21\,R_2}{1 - \alpha_1} \qquad (15)$$

Tabelul 1

DATE TERMODINAMICE [9]

Component	ΔH^0_{298}, cal/mol	S^0_{298}, cal/mol	$C_{pi} = a_i + b_i T + c_i T^2$		
			a_i	$b_i \cdot 10^3$	$c_i \cdot 10^6$
CH_4	−17 889,0	44,500	3,422	17,845	−4,165
$H_2O_{(g)}$	−57 797,9	45,106	6,890	3,283	−0,343
CO	−26 415,7	47,300	6,250	2,091	−0,459
CO_2	−94 051,8	51,061	6,850	8,533	−2,475
H_2	0,0	31,211	6,880	0,066	0,279
N_2	0,0	45,767	6,302	1,819	−0,345
O_2	0,0	49,003	6,130	2,990	−0,806

Rapoartele R_1 şi R_2, la rîndul lor, se calculează cu ajutorul celor trei debite măsurate direct: de gaz natural, de abur şi de aer tehnologic.

Temperatura iniţială a amestecului aer/gaz (T_0) nu se măsoară direct. Aceasta poate fi calculată din bilanţul amestecării celor două faze, folosind ecuaţia (16):

$$T_0 = \frac{C_1 T_1 + C_a T_a}{C_1 + C_a} \tag{16}$$

unde:

$$C_1 = (1 - \alpha_1) C_{p_{CH_4}} + (R_1 - \alpha_1 - \beta_1) C_{p_{H_2O}} +$$

$$+ (\alpha_1 - \beta_1) C_{p_{CO}} + \beta_1 C_{p_{CO_2}} + (3\alpha_1 + \beta_1) C_{p_{H_2}} \tag{17}$$

$$C_a = R_2 (0{,}79\, C_{p_{N_2}} + 0{,}21\, C_{p_{O_2}}) \tag{18}$$

Includerea ecuaţiilor (15)—(18) în model permite detaşarea influenţei debitului de aer (prin R_2) şi a temperaturii acestuia (T_a).

Pentru *testarea modelului matematic*, alcătuit din ecuaţiile (4)—(8) şi (13)—(18), se consideră o instalaţie industrială, în care reformarea primară are loc la $T_1 = 1095$ K, $P_1 = 31{,}6$ atm şi $R_1 = 3{,}5$. În aceste condiţii, se măsoară concentraţiile finale ale metanului şi dioxidului de carbon, din care rezultă prin calcul gradele reale de transformare în prima treaptă: $\alpha_1 = 0{,}6646$ şi $\beta_1 = 0{,}2281$. Cu aceste valori, se determină compoziţia la intrarea în reformerul secundar, folosind ecuaţiile (15). Raportul R_2, corespunzător debitului de aer măsurat, are valoarea 1,33. Se determină apoi temperatura iniţială T_0 a amestecului, ştiind că temperatura măsurată a aerului este: $T_a = 730$ K. Prin rezolvarea modelului matematic, în aceste condiţii, se obţin următoarele valori teoretice: $T = 1270{,}17$; $\alpha = 0{,}9710$; $\beta = 0{,}1630$.

În aceleaşi condiţii, se măsoară direct temperatura la ieşirea din reformerul secundar, $T = 1269{,}0$ K, precum şi concentraţiile: $X_{CH_4} = 0{,}0035$; $X_{CO} = 0{,}1270$; $X_{CO_2} = 0{,}0764$. Cu aceste concentraţii, se determină gradele de transformare reale, utilizînd relaţiile [7]:

$$\alpha = \frac{(X_{CO} + X_{CO_2}) X^0_{CH_4} - (X^0_{CO} + X^0_{CO_2}) X_{CH_4}}{(X_{CO} + X_{CO_2} + X_{CH_4}) X^0_{CH_4}} \tag{19}$$

$$\beta = \frac{(X^0_{CO} + X^0_{CH_4}) X_{CO_2} - (X_{CO} + X_{CH_4}) X^0_{CO_2}}{(X_{CO} + X_{CO_2} + X_{CH_4})(X^0_{CH_4} + X^0_{CO}/\alpha)} \tag{20}$$

Din relaţiile (19) şi (20) rezultă: $\alpha = 0{,}950$; $\beta = 0{,}1630$. În tabelul 2, sînt prezentate alăturat valorile teoretice şi cele reale ale mărimilor.

Tabelul 2

COMPARAREA VALORILOR MĂSURATE CU CELE CALCULATE

Mărimea	Valori măsurate	Valori calculate	Parametrii de lucru
T, K	1269,0	1270,17	$T_1 = 1095$ K; $P_1 = 31{,}6$ atm.
α	0,950	0,971	$R_1 = 3{,}5$; $R_2 = 1{,}33$;
β	0,044	0,163	$P_2 = 30{,}6$; $T_a = 730$ K

Pe baza datelor din tabelul 2, se poate evalua capacitatea modelului de a descrie cantitativ procesul. În primul rînd, se poate remarca faptul că temperatura calculată este numai cu un grad mai mare decît cea măsurată, ceea ce înseamnă că modelul poate prezice temperatura cu o precizie de 99,97%. Această concordanţă are o deosebită importanţă practică, deoarece problema esenţială care apare la folosirea excesului de aer în reformerele existente este aceea a pericolului depăşirii temperaturii permise pentru utilaj şi catalizator.

Valoarea teoretică a lui α este cu două procente mai mare decît cea reală. Este o diferenţă mai mică decît în cazul reformării primare, unde abaterea faţă de echilibru poate atinge şi 10%. Valoarea teoretică a lui β este mult mai mare decît cea reală. Această abatere poate fi atribuită faptului că reacţia

Tabelul 3

VARIAŢIA MĂRIMILOR T, α ŞI β CU DEBITUL ŞI CU TEMPERATURA AERULUI

T_a \ R_2		1,32	1,34	1,36	1,38	1,40
700	α	0,96835	0,97143	0,97422	0,97675	0,97904
	β	0,16572	0,16437	0,16296	0,16153	0,16007
	T	1 263,91	1 269,23	1 274,60	1 280,00	1 285,49
725	α	0,96841	0,97279	0,97548	0,97791	0,98010
	β	0,16409	0,16268	0,6124	0,15977	0,15828
	T	1 266,87	1 272,26	1 277,71	1 283,20	1 288,74
750	α	0,97127	0,97412	0,97669	0,97902	0,98122
	β	0,16243	0,16098	0,15949	0,15799	0,15646
	T	1 269,88	1 275,35	1 280,87	1 286,44	1 292,05
775	α	0,97266	0,97539	0,97786	0,98009	0,98209
	β	0,16074	0,15925	0,15773	0,15618	0,15463
	T	1 272,93	1 278,48	1 284,08	1 289,72	1 295,40

auxiliară (2) decurge departe de echilibru, deoarece catalizatorul este selectiv pentru reacția principală (1).

În concluzie, se poate aprecia că modelul îmbunătățit și completat, prezentat în această lucrare, permite determinarea precisă a temperaturii finale și evaluarea gradului de transformare al metanului în reformerul secundar, pentru condiții de intrare variabile.

2. Rezultate obținute. Concluzii

Sistemul de ecuații (4)—(8), (13)—(18) a fost rezolvat pentru condiții constante ale reformerului primar: $P_1 = 31{,}6$; $T_1 = 1095$ K și $R_1 = 3{,}5$. Presiunea în reformerul secundar este, de asemenea, constantă: 30,6 atm. Temperatura (T_0) și compoziția (x_i^0) la intrarea în reformerul secundar sînt modificate prin variația debitului (R_2) și a temperaturii aerului (T_a). Rezolvarea s-a efectuat prin metoda Newton-Raphson, programată în BASIC pe un microsistem FELIX M-18. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 3. Reprezentarea grafică, sub forma diagramelor din figura 2, facilitează interpretarea rezultatelor.

Deoarece în instalații se măsoară direct X_{CH_4} la ieșirea din reactor, s-a calculat și această mărime, folosind relația (21):

$$X_{CH_4} = \frac{(1-\alpha_1)(1-\alpha)}{1 + 3\alpha_1 + \beta_1 + 0{,}32\,R_2 + (1-\alpha_1)(3\alpha + \beta + \beta/\alpha)} \qquad (21)$$

Din figura 2 *a*, rezultă că temperatura finală crește liniar cu excesul de aer. De aici, o consecință practică importantă: extrapolarea la alte reactoare de același tip, dar cu parametri tehnologici diferiți. De reținut că, potrivit diagramei, la creșterea excesului cu 1%, temperatura finală se mărește cu 2,7—2,8°K. Ridicarea temperaturii aerului cu 10° determină, la $R_2 = 1{,}32—1{,}40$, 0 creștere a temperaturii finale cu 1,2—1,3°. Se poate constata, de asemenea, că efectul unui exces de aer de 1% poate fi anihilat prin reducerea temperaturii aerului cu circa 25°.

Din figura 2 *b*, rezultă influența favorabilă a excesului de aer și a creșterii temperaturii acestuia asupra gradului de transformare α. Astfel, la $R_2 = 1{,}4$ și $T_a = 800$ K, se obține $\alpha = 0{,}98209$. Dacă se ține cont de abaterea de 2%, valoarea reală devine $\alpha = 0{,}962$ și, respectiv, $X_{CH_4} = 0{,}2 \cdot 10^{-2}$. Reducerea conținutului de metan rezidual de la 0,35% (cînd $R_2 = 1{,}33$ iar $T_a = 730$ K) la 0,20% determină creșteri importante de productivitate și are consecințe favorabile asupra performanțelor ciclului de sinteză [10].

Din figura 2 *c*, rezultă variația lui X_{CH_4} cu R_2 și T_a în intervalele studiate.

În final, se poate aprecia că, intre anumite limite, creșterea excesului de aer are efecte favorabile asupra procesului de reformare secundară. Rezultatele prezentate și metoda aplicată pot fi folosite la analiza posibilităților de perfecționare a instalațiilor convenționale de amoniac prin separarea gazelor de purjă și recircularea hidrogenului.

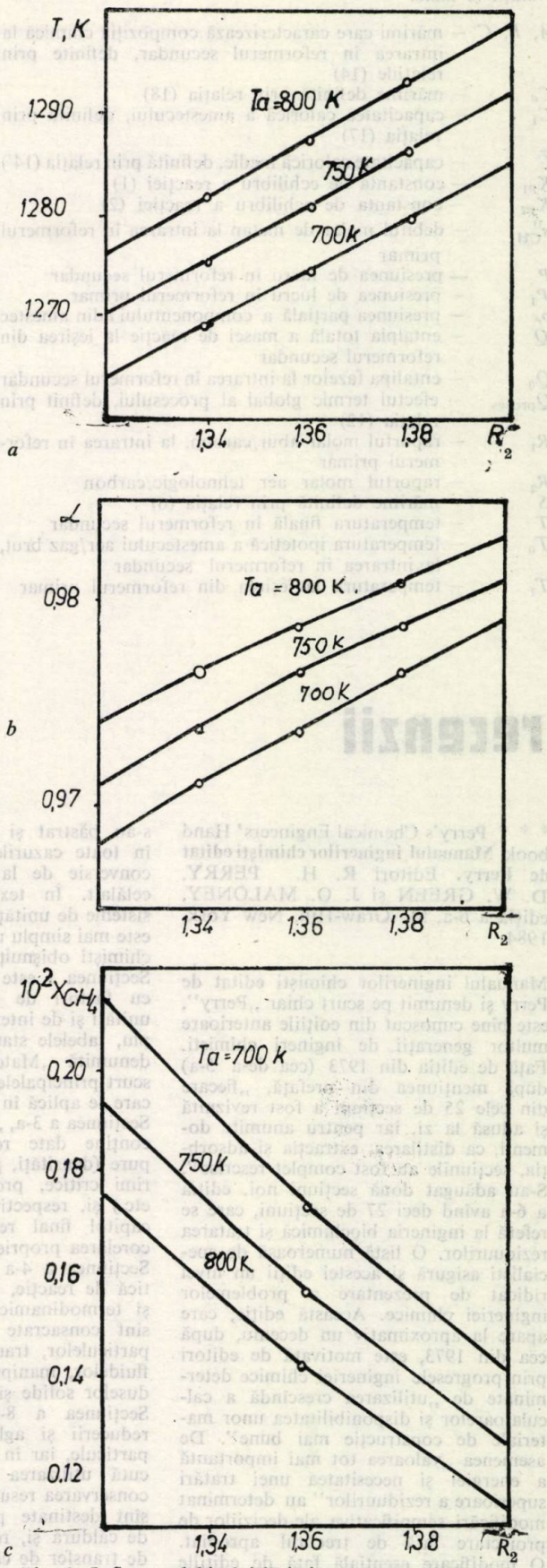


Fig. 2. Influența debitului (R_2) și a temperaturii aerului (T_a) asupra temperaturii finale *a*), a gradului de transformare α *b*) și a concentrației finale în metan *c*).

Notații și indici

A, B, C — mărimi care caracterizează compoziția chimică la intrarea în reformerul secundar, definite prin relațiile (14)
C_a — mărime definită prin relația (18)
C_1 — capacitatea calorică a amestecului, definită prin relația (17)
$\overline{C}$ — capacitate calorică medie, definită prin relația (14′)
K_{p1} — constanta de echilibru a reacției (1)
K_{p2} — constanta de echilibru a reacției (2)
$n^0_{CH_4}$ — debitul molar de metan la intrarea în reformerul primar
P — presiunea de lucru în reformerul secundar
P_1 — presiunea de lucru în reformerul primar
p_i — presiunea parțială a componentului i din amestec
Q — entalpia totală a masei de reacție la ieșirea din reformerul secundar
Q_0 — entalipa fazelor la intrarea în reformerul secundar
Q_{proces} — efectul termic global al procesului, definit prin relația (12)
R_1 — raportul molar abur/carbon, la intrarea în reformerul primar
R_2 — raportul molar aer tehnologic/carbon
S — mărime definită prin relația (6)
T — temperatura finală în reformerul secundar
T_0 — temperatura ipotetică a amestecului aer/gaz brut, la intrarea în reformerul secundar
T_1 — temperatura la ieșirea din reformerul primar
$\dot{x}^0_i$ — rapoarte molare la intrarea în reformerul secundar: $\dot{x}^0_i = n^0_i/n^0_{CH_4}$
$X^0_{CH_4}$, X^0_{CO}, $X^0_{CO_2}$ și X_{CH_4}, X_{CO}, X_{CO_2} — fracțiile molare inițiale și, respectiv, finale, raportate la gazul uscat
α, β — gradele de transformare în reformerul secundar
α_1, β_1 — gradele de transformare în reformerul primar
$\Delta_{Ri}H^0_T$ — efectul termic standard al reacției i, la temperatura T.

Bibliografie

1. CALISTRU, C., LEONTE, C., SIMINICEANU, I., HAGIU, C. și POPA, O., Tehnologia îngrășămintelor minerale,, I, Ed. Tehnică, București, 1984.
2. SIMINICEANU, I. și CALISTRU, C., Rev. Chim. (București), 31, nr. 1, 1980, p. 50.
3. SIMINICEANU, I. și CALISTRU, C., Mem. secț. șt. Acad. R.S.R., V, nr. 1, 1982, p. 189.
4. DAVIES, J. și LIHOU, D. A., Chem. Process Eng., 4, 1971, p. 72.
5. SIMINICEANU, I., CALISTRU, C. și POP, A., Hung., J. Ind. Chem., 7, nr. 3, 1979, p. 279.
6. CALISTRU, C., SIMINICEANU, I., HAGIU, C. și PETRILĂ, C., Rev. Chim. (București), 24, nr. 11, 1973, p. 880.
7. SIMINICEANU, I., Mem. secț. șt. Acad. R.S.R., 1985, VIII, nr. 1.
8. CALISTRU, C., SIMINICEANU, I., HAGIU, C. și PETRILĂ, C., Re . Chim. (București), 26, nr. 12, 975, p. 1003.
9. * * * Manualul inginerului chimist II, Ed. Tehnică, București, 1952.
10. SIMINICEANU, I., PETRILĂ, C. și POP, Al., Chem. Techn. (Leipzig), 35, nr. 12, 1983, p. 628.

Intrat în redacție: 22. V. 1986

recenzii

* * * Perry's Chemical Engineers' Hand book. **Manualul inginerilor chimiști editat de Perry.** Editori R. H. PERRY, D. W. GREEN și J. O. MALONEY, ediția a 6-a, Mc Graw-Hill, New York, 1984.

Manualul inginerilor chimiști editat de Perry și denumit pe scurt chiar „Perry", este bine cunoscut din edițiile anterioare multor generații de ingineri chimiști. Față de ediția din 1973 (cea de-a 5-a) după mențiunea din prefață, „fiecare din cele 25 de secțiuni a fost revizuită și adusă la zi, iar pentru anumite domenii, ca distilarea, extracția și adsorbția, secțiunile au fost complet rescrise". S-au adăugat două secțiuni noi, ediția a 6-a avînd deci 27 de secțiuni, care se referă la ingineria biochimică și tratarea reziduurilor. O listă numeroasă de specialiști asigură și acestei ediții un nivel ridicat de prezentare a problemelor ingineriei chimice. Această ediție, care apare la aproximativ un deceniu, după cea din 1973, este motivată de editori prin progresele ingineriei chimice determinate de „utilizarea crescîndă a calculatoarelor și disponibilitatea unor materiale de construcție mai bune". De asemenea „valoarea tot mai importantă a energiei și necesitatea unei tratări superioare a reziduurilor" au determinat modificări semnificative ale deciziilor de proiectare față de trecutul apropiat. O modificare esențială față de edițiile anterioare este cea referitoare la unitățile de măsură. S-au adoptat unitățile SI, ceea ce a determinat prezentarea de noi figuri și tabele. Pentru unele situații, s-au păstrat și unitățile americane și, în toate cazurile, sînt dați factorii de conversie de la un tip de unități la celălalt. În text, se folosesc ambele sisteme de unități. În acest fel, manualul este mai simplu utilizat de către inginerii chimiști obișnuiți cu unitățile SI.

Secțiunea 1 este consacrată unor tabele cu factori de conversie a diferitelor unități și de interes general ca, de exemplu, tabelele statistice. Secțiunea a 2-a, denumită „Matematici", prezintă pe scurt principalele capitole de matematici care se aplică în ingineria chimică.

Secțiunea a 3-a, „Date fizice și chimice", conține date referitoare la substanțe pure (densități, presiuni de vapori, mărimi critice, proprietăți termodinamice etc.) și, respectiv, la amestecuri, și un capitol final referitor la predicția și corelarea proprietăților fizice.

Secțiunea a 4-a tratează despre „Cinetică de reacție, proiectarea reactoarelor și termodinamică", iar secțiunile 5—7 sînt consacrate mecanicii fluidelor și particulelor, transportului și depozitării fluidelor, manipulării și ambalării produselor solide și lichide.

Secțiunea a 8-a tratează problemele reducerii și aglomerării sistemelor de particule, iar în secțiunea a 9-a, se discută utilizarea energiei, conversia și conservarea resurselor. Secțiunile 10—11 sînt destinate problemelor transferului de căldură și, respectiv, echipamentului de transfer de căldură. Secțiunea a 12-a este consacrată psichrometriei, răcirii și proceselor criogenice, iar secțiunea a 13-a tratează operația de distilare. Secțiunea a 14-a prezintă transferul de masă și absorbția gazelor în secțiunea a 15-a se discută extracția lichid-lichid iar secțiunea a 16-a tratează adsorbția și shimbul ionic. În secțiunea a 17-a sînt prezentate o serie de procese de separare noi, cum ar fi: cristalizarea din topituri, sublimarea, procesele de membrană, separarea în cîmp etc.

Sistemele lichid-gaz sînt prezentate în secțiunea a 18-a, sistemele lichid-solid în secțiunea a 19-a, sistemele gaz-solid și uscarea solidelor în secțiunea a 20-a, iar sistemele solid-solid și lichid lichid în secțiunea a 21-a. Secțiunea a 22-a este consacrată controlului proceselor, în secțiunea a 23-a se prezintă materiale de construcție cu referire specială la coroziunea acestora, iar în secțiunea a 24-a echipamentul auxiliar ca motoare electrice motoare termice turbine etc. Secțiunea a 25-a este denumită Economia proceselor" iar secțiunile noi 26 și 27 sînt „Tratarea reziduurilor" și „Inginerie biochimică".

Desigur, înșirarea titlurilor secțiunilor prezintă o imagine a multitudinii aspectelor ingineriei chimice moderne. Este de menționat că fiecare secțiune prezintă o sinteză la zi a literaturii domeniului există numeroase trimiteri la o bibliografie totuși selectivă iar exemplele de aplicații fac, în majoritate, apel la programe de calcul și calculatoare. Cartea prezentată, realizată în condiții grafice deosebite, se adresează inginerilor chimiști din proiectare, cercetare și instalații fiind utilă și studenților din ultimii anii ai facultăților de inginerie și tehnologie chimică.

D. GEANĂ

ION GRIGORIU
ION BALASANIAN
ION TRANDAFIR

Modelarea matematică a reactoarelor catalitice cu straturi pentru oxidarea dioxidului de sulf

I. Modelul reactorului cu deplasare totală

C.Z.: 66.023.23:681.5.015

Se elaborează modelul matematic al reactorului cu deplasare totală a masei de reacție, în scopul simulării pe calculator a reactoarelor catalitice cu straturi pentru oxidarea dioxidului de sulf. Rezultatele obținute, comparate cu cele reale, arată că acest model, datorită ipotezelor simplificatoare ce se abat mult de la realitate, duce la o subdimensionare a înălțimii straturilor de catalizator.

The mathematic model of a total mass displacement reactor is given for the computer simulation of the catalytic bed reactors used for the oxidation of the sulphur dioxide. The results, compared to the real ones show that this model leads to the undersizing of the catalyst beds because of the simplifying hypotheses which differ from the real values.

Разработана математическая модель реактора с полным перемещением реакционной массы с целью симулировать на калькуляторе каталитические реакторы со слоями для окисления двуокиси серы. Полученные результаты, сопоставленные с реальными, показывают, что такая модель, благодаря упрощающим гипотезам, которые сильно отклоняются от действительности, приводит к недорасчету высоты слоев катализатора.

Modelarea matematică a proceselor și reactoarelor chimice prezintă o importanță deosebită, atît pentru proiectarea și optimizarea acestora, cît și pentru conducerea pe baze științifice a proceselor și operarea reactoarelor.

La stabilirea modelelor matematice ale reactoarelor chimice, se urmărește ca aceste modele să se apropie cît mai mult de realitate; deci ipotezele simplificatoare să fie cît mai rezonabile. O primă ipoteză se referă la precizarea modelului de curgere a masei de reacție. În această lucrare se iau în considerație două modele de curgere a masei de reacție și anume: modelul curgerii cu deplasare totală și modelul de dispersie cu un parametru (se neglijează dispersia axială). Aceste modele de curgere vor determina modelele matematice ale reactoarelor catalitice pentru oxidarea dioxidului de sulf: modelul reactorului cu deplasare totală (curgere tip piston) și modelul cu curgere dispersată cu un parametru (dispersia radială).

În lucrare se elaborează și se rezolvă la calculator aceste două modele și se compară rezultatele obținute cu datele din reactoarele industriale, stabilindu-se concluziile privind aplicabilitatea acestor modele.

Conf. dr. ing. ION GRIGORIU și dr. ing. ION BALASANIAN, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Ing. ION TRANDAFIR, Combinatul Chimic — Craiova.

I. Modele matematice

1. *Modelul reactorului cu deplasare totală a masei de reacție*

Acest model presupune un profil plan al vitezelor, temperaturilor și concentrațiilor în orice secțiune a reactorului. Se admite, totuși, un gradient de temperatură pe direcția radială numai în vecinătatea peretelui.

Modelul admite gradienți de temperatură și concentrație numai în direcție axială. Scriind ecuațiile diferențiale de bilanț de masă și termic, pentru un element infinit mic de strat de lungime dz, în ipotezele făcute rezultă modelul matematic al reactorului cu deplasare totală:

— ecuația diferențială a bilanțului de masă:

$$\frac{d\eta}{dz} = \frac{(r_{c\,SO_3})\,\rho_c\,(1-\varepsilon)}{n^0_{SO_2}} = F_1\,(\eta,\,T) \qquad (1)$$

— ecuația diferențială a bilanțului termic:

a) regim termic nonadiabatic și nonizoterm:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{(r_{c\,SO_3})\,\rho_c\,(1-\varepsilon)\left(-\Delta_R H^0_T\right) - 4\,\alpha_p\,(T_R - T_a)/D_R}{G\,C_{pg}/M_g} \qquad (2.a)$$

b) regimul termic adiabatic:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{(r_{c\,SO_3})\,\rho_c\,(1-\varepsilon)\,\left(-\Delta_R H_T^0\right)}{G\,C_{pg}/M_g} = F_2\,(\eta,\,T) \quad (2.b)$$

— ecuația cinetică a procesului [1—3]:

a) modelul macrocinetic transformare:

$$(r_{c\,SO_3}) = k_1 \frac{x^0_{O_2} - 0{,}5\,x^0_{SO_2}\,\eta}{1 - 0{,}5\,x^0_{SO_2}\,\eta} \cdot \frac{1-\eta}{1-\eta+k_2\eta} \cdot$$

$$\cdot\left[1 - \left(\frac{\eta}{1-\eta}\right)^2 \frac{1 - 0{,}5\,x^0_{SO_2}\,\eta}{1 - 0{,}5\,x^0_{SO_2}\,\eta} \cdot \frac{1}{K_p^2}\right] \quad (3.a)$$

b) modelul macrocinetic transfer prin pori:

$$(r_{c\,SO_3})_{real} = \xi\,(r_{c\,SO_3})_{transformare} \quad (3.b)$$

unde ξ este factorul de eficacitate a catalizatorului și depinde de forma particulelor de catalizator, de diametrul echivalent al particulelor, de temperatură și gradul de transformare, precum și de structura poroasă a catalizatorului [4];

— relații pentru calculul constantelor de viteză k_1 și k_2 [2]:

$$k_1 = 10^{15}\,\exp\,(-31415{,}8/T), \quad T \leqslant 719\ K \quad (4.a)$$

$$k_1 = 3{,}4\,\exp\,(-7390/T), \quad T > 719\ K \quad (4.b)$$

$$k_2 = 1 - A;\ A = 0{,}2 \quad (4.c)$$

— relații pentru calculul constantei termodinamice de echilibru [3,5]:

$$Kp = \exp\left[2{,}303\left(\frac{4812{,}2}{T} - 1{,}22683\cdot\ln T + 2{,}284\cdot10^{-3}\,T - \right.\right.$$

$$\left.\left. - 7{,}012.10^{-7}\,T^2 + 1{,}197\cdot10^{-10}\,T^3 + 2{,}23\right)\right],\ T \leqslant 803\ K \quad (5.a)$$

$$Kp = \exp\left[2{,}303\left(\frac{4812}{T} - 2{,}825\cdot\lg T + 2{,}284\cdot10^{-3}\,T - \right.\right.$$

$$\left.\left. - 7{,}012.10^{-7}\,T^2 + 1{,}197\cdot10^{-10}\,T^3 + 2{,}23\right)\right],\ T > 803\ K \quad (5.b)$$

— ecuațiile algebrice de bilanț de masă:

$$x_{SO_2} = x^0_{SO_2}(1-\eta)\,/\,(1 - 0{,}5\,x^0_{SO_2}\,\eta) \quad (6.a)$$

$$x_{O_2} = \left(x^0_{O_2} - 0{,}5\,x^0_{SO_2}\,\eta\right)\,/\,\left(1 - 0{,}5\,x^0_{SO_2}\,\eta\right) \quad (6.b)$$

$$x_{SO_3} = x^0_{SO_2}\,\eta\,/\,\left(1 - 0{,}5\,x^0_{SO_2}\,\eta\right) \quad (6.c)$$

$$x_{N_2} = x^0_{N_2}\,/\,\left(1 - 0{,}5\,x^0_{SO_2}\,\eta\right) \quad (6.d)$$

— relația pentru calculul densității masei de reacție:

$$\rho_g = \left(\rho^0_{SO_2}\,x_{SO_2} + \rho^0_{O_2}\,x_{O_2} + \rho^0_{SO_3}\,x_{SO_3} + \rho^0_{N_2}\,x_{N_2}\right)\frac{273}{T} \quad (7)$$

— relațiile pentru calculul căldurilor specifice ale componentelor și ale masei de reacție [3, 6]:

$$Cp_{SO_2} = 33{,}9968 + 0{,}028575\cdot T - 8{,}8048\cdot10^{-6}\,T^2 \quad (8.a)$$

$$Cp_{O_2} = 25{,}665 + 0{,}01251\cdot T - 33{,}7456\cdot10^{-7}\,T^2 \quad (8.b)$$

$$Cp_{SO_3} = 34{,}3317 + 0{,}04285\cdot T - 13{,}2135\cdot10^{-6}\,T^2 \quad (8.c)$$

$$Cp_{N_2} = 26{,}3768 + 0{,}007615\cdot T - 14{,}444\cdot10^{-7}\,T^2 \quad (8.d)$$

$$Cpg = Cp_{SO_2}\,x_{SO_2} + Cp_{N_2}\,x_{N_2} + Cp_{O_2}\,x_{O_2} + Cp_{O_3}\,x_{SO_3} \quad (8.e)$$

— relația pentru calculul efectului termic de reacție [3,6],

$$\left(-\Delta_R H_T^0\right) = 92253{,}21 + 23{,}5214\cdot T - 43{,}7834\cdot10^{-3}\,T^2 + $$
$$+ 2{,}6884\cdot10^{-5}\,T^3 - 6{,}8998\cdot10^{-9}\,T^4 \quad (9)$$

Rezolvarea analitică a modelului elaborat nu este posibilă datorită complexității ecuației cinetice și, ca urmare, se recurge la metode numerice de tip iterativ [7]. În acest caz s-a folosit metoda Runge-Kutta cu patru pași. Schema logică pentru rezolvarea modelului elaborat este prezentată în figurile 1 și 2, iar rezultatele obținute în figura 3. Calculele au fost efectuate pentru următoarele date inițiale:

— compoziția și temperatura gazelor sulfuroase la intrare în primul strat de catalizator:

$$x^0_{SO_2} = 0{,}07 \quad x^0_{O_2} = 0{,}11 \quad x^0_{N_2} = 0{,}82 \quad T = 703\ K$$

— debitul masic de gaze sulfuroase la intrare în primul strat:

$$G = 0{,}444\ kg/m^2s$$

— factorul de eficacitate a catalizatorului: $\xi = 0{,}5$ [4];

— porozitatea stratului fix: $\varepsilon = 0{,}58$ [3];

— diametrul reactorului: $D_R = 7$ m.

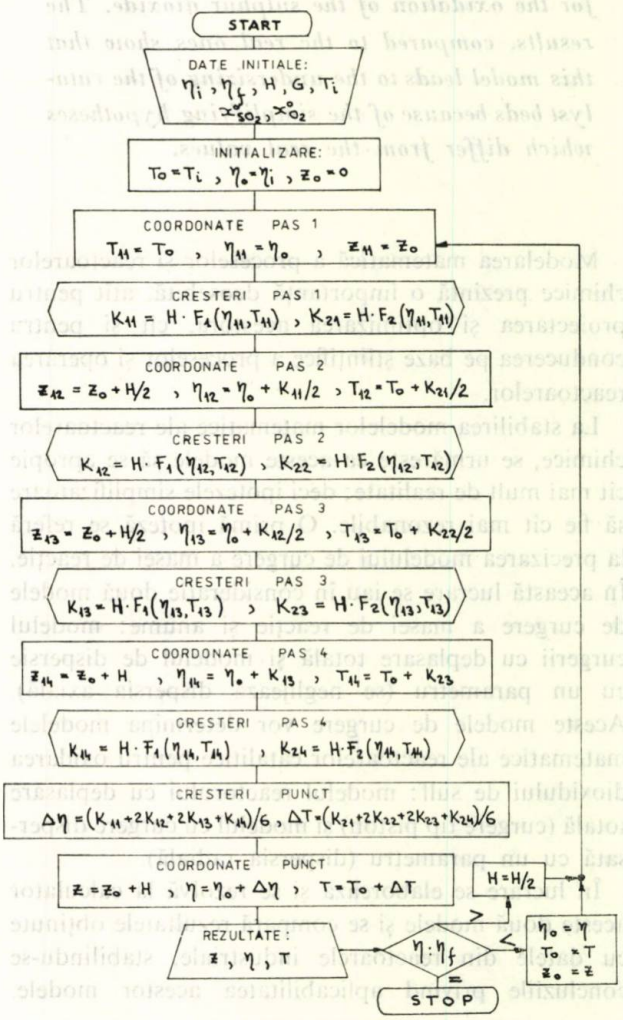


Fig. 1. Schema logică pentru rezolvarea la calculator folosind metoda Runge-Kutta a modelului reactorului cu deplasare totală.

b) regimul termic adiabatic:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{(r_{c\,SO_3})\,\rho_c\,(1-\varepsilon)\,\left(-\Delta_R H_T^0\right)}{G\,C_{pg}/M_g} = F_2\,(\eta,\,T) \quad (2.b)$$

— ecuația cinetică a procesului [1—3]:

a) modelul macrocinetic transformare:

$$(r_{c\,SO_3}) = k_1 \frac{x^0_{O_2} - 0{,}5\,x^0_{SO_2}\,\eta}{1 - 0{,}5\,x^0_{SO_2}\,\eta} \cdot \frac{1-\eta}{1-\eta+k_2\eta} \cdot$$

$$\cdot\left[1 - \left(\frac{\eta}{1-\eta}\right)^2 \frac{1 - 0{,}5\,x^0_{SO_2}\,\eta}{1 - 0{,}5\,x^0_{SO_2}\,\eta} \cdot \frac{1}{K_p^2}\right] \quad (3.a)$$

b) modelul macrocinetic transfer prin pori:

$$(r_{c\,SO_3})_{real} = \xi\,(r_{c\,SO_3})_{transformare} \quad (3.b)$$

unde ξ este factorul de eficacitate a catalizatorului și depinde de forma particulelor de catalizator, de diametrul echivalent al particulelor, de temperatură și gradul de transformare, precum și de structura poroasă a catalizatorului [4];

— relații pentru calculul constantelor de viteză k_1 și k_2 [2]:

$$k_1 = 10^{15}\,\exp\,(-31415{,}8/T), \quad T \leqslant 719\ K \quad (4.a)$$

$$k_1 = 3{,}4\,\exp\,(-7390/T), \quad T > 719\ K \quad (4.b)$$

$$k_2 = 1 - A;\ A = 0{,}2 \quad (4.c)$$

— relații pentru calculul constantei termodinamice de echilibru [3,5]:

$$Kp = \exp\left[2{,}303\left(\frac{4812{,}2}{T} - 1{,}22683\cdot\ln T + 2{,}284\cdot10^{-3}\,T - \right.\right.$$

$$\left.\left. - 7{,}012.10^{-7}\,T^2 + 1{,}197\cdot10^{-10}\,T^3 + 2{,}23\right)\right],\ T \leqslant 803\ K \quad (5.a)$$

$$Kp = \exp\left[2{,}303\left(\frac{4812}{T} - 2{,}825\cdot\lg T + 2{,}284\cdot10^{-3}\,T - \right.\right.$$

$$\left.\left. - 7{,}012.10^{-7}\,T^2 + 1{,}197\cdot10^{-10}\,T^3 + 2{,}23\right)\right],\ T > 803\ K \quad (5.b)$$

— ecuațiile algebrice de bilanț de masă:

$$x_{SO_2} = x^0_{SO_2}(1-\eta)\,/\,(1 - 0{,}5\,x^0_{SO_2}\,\eta) \quad (6.a)$$

$$x_{O_2} = \left(x^0_{O_2} - 0{,}5\,x^0_{SO_2}\,\eta\right)\,/\,\left(1 - 0{,}5\,x^0_{SO_2}\,\eta\right) \quad (6.b)$$

$$x_{SO_3} = x^0_{SO_2}\,\eta\,/\,\left(1 - 0{,}5\,x^0_{SO_2}\,\eta\right) \quad (6.c)$$

$$x_{N_2} = x^0_{N_2}\,/\,\left(1 - 0{,}5\,x^0_{SO_2}\,\eta\right) \quad (6.d)$$

— relația pentru calculul densității masei de reacție:

$$\rho_g = \left(\rho^0_{SO_2}\,x_{SO_2} + \rho^0_{O_2}\,x_{O_2} + \rho^0_{SO_3}\,x_{SO_3} + \rho^0_{N_2}\,x_{N_2}\right)\frac{273}{T} \quad (7)$$

— relațiile pentru calculul căldurilor specifice ale componentelor și ale masei de reacție [3, 6]:

$$Cp_{SO_2} = 33{,}9968 + 0{,}028575\cdot T - 8{,}8048\cdot10^{-6}\,T^2 \quad (8.a)$$

$$Cp_{O_2} = 25{,}665 + 0{,}01251\cdot T - 33{,}7456\cdot10^{-7}\,T^2 \quad (8.b)$$

$$Cp_{SO_3} = 34{,}3317 + 0{,}04285\cdot T - 13{,}2135\cdot10^{-6}\,T^2 \quad (8.c)$$

$$Cp_{N_2} = 26{,}3768 + 0{,}007615\cdot T - 14{,}444\cdot10^{-7}\,T^2 \quad (8.d)$$

$$Cpg = Cp_{SO_2}\,x_{SO_2} + Cp_{N_2}\,x_{N_2} + Cp_{O_2}\,x_{O_2} + Cp_{O_3}\,x_{SO_3} \quad (8.e)$$

— relația pentru calculul efectului termic de reacție [3,6],

$$\left(-\Delta_R H_T^0\right) = 92253{,}21 + 23{,}5214\cdot T - 43{,}7834\cdot10^{-3}\,T^2 + $$
$$+ 2{,}6884\cdot10^{-5}\,T^3 - 6{,}8998\cdot10^{-9}\,T^4 \quad (9)$$

Rezolvarea analitică a modelului elaborat nu este posibilă datorită complexității ecuației cinetice și, ca urmare, se recurge la metode numerice de tip iterativ [7]. În acest caz s-a folosit metoda Runge-Kutta cu patru pași. Schema logică pentru rezolvarea modelului elaborat este prezentată în figurile 1 și 2, iar rezultatele obținute în figura 3. Calculele au fost efectuate pentru următoarele date inițiale:

— compoziția și temperatura gazelor sulfuroase la intrare în primul strat de catalizator:

$$x^0_{SO_2} = 0{,}07 \quad x^0_{O_2} = 0{,}11 \quad x^0_{N_2} = 0{,}82 \quad T = 703\ K$$

— debitul masic de gaze sulfuroase la intrare în primul strat:

$$G = 0{,}444\ kg/m^2s$$

— factorul de eficacitate a catalizatorului: $\xi = 0{,}5$ [4];

— porozitatea stratului fix: $\varepsilon = 0{,}58$ [3];

— diametrul reactorului: $D_R = 7$ m.

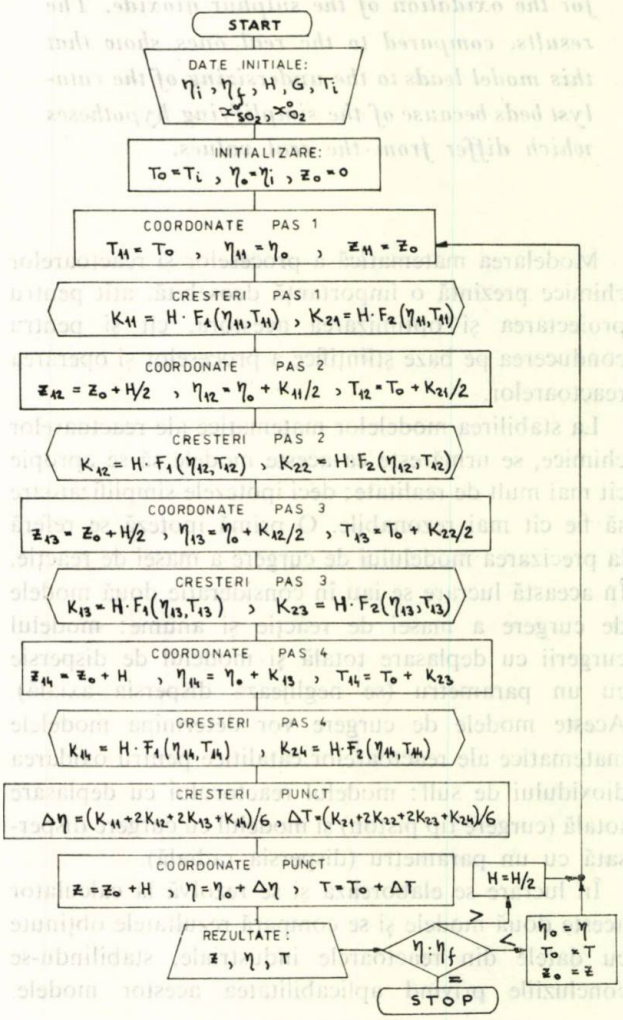


Fig. 1. Schema logică pentru rezolvarea la calculator folosind metoda Runge-Kutta a modelului reactorului cu deplasare totală.

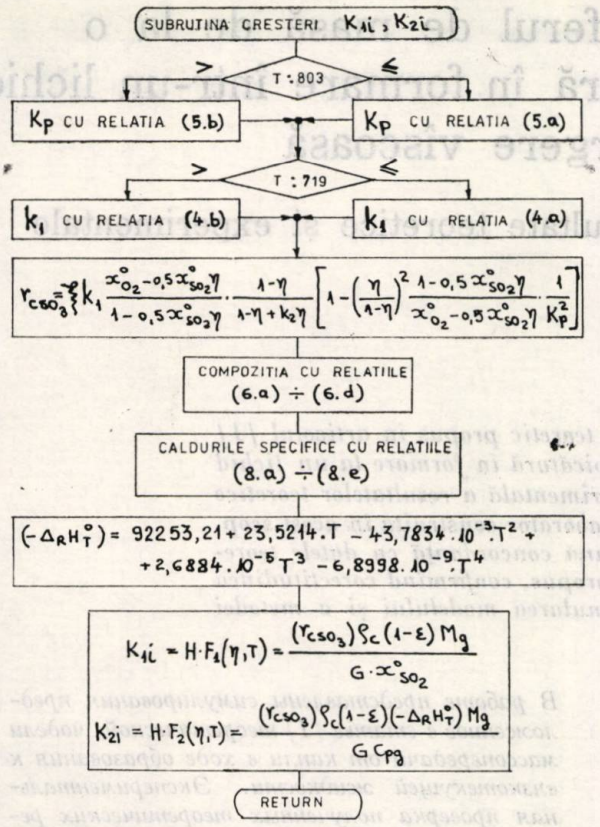


Fig. 2. Schema logică pentru calculul creşterilor variabilelor.

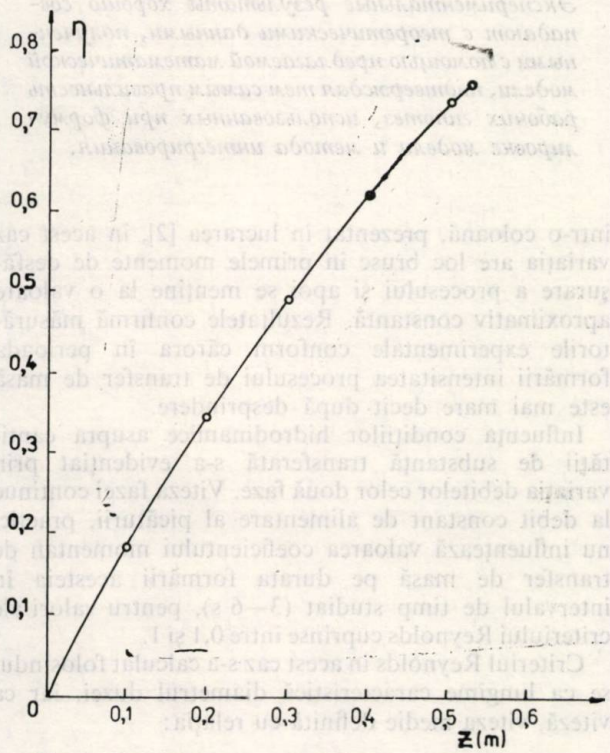


Fig. 3. Dependenţa $\eta - z$ conform modelului reactorului cu deplasare totală.

Din rezultatele obţinute, prezentate în figura 3, se constată că pentru $\eta = 0{,}76$, conform acestui model, înălţimea stratului de catalizator este de numai 0,52 m, valoare mult mai mică decît cea reală (aproximativ 0,7 m în primul strat). Este clar că modelul reactorului cu deplasare totală, prin ipotezele simplificatoare ce se abat mult de la realitate, nu poate fi folosit la proiectarea reactoarelor cu straturi pentru oxidarea dioxidului de sulf.

II. Concluzii

S-a elaborat modelul matematic al reactorului cu deplasare totală a masei de reacţie, în scopul simulării pe calculator a reactoarelor catalitice cu straturi pentru oxidarea dioxidului de sulf.

S-a elaborat schema logică pentru simularea pe calculatorul FELIX C—256, în limbaj FORTRAN, folosind modelul a acestor tipuri de reactoare.

Rezultatele obţinute, comparate cu cele reale, arată că acest model, datorită ipotezelor simplificatoare ce se abat mult de la realitate, duce la o subdimensionare a reactoarelor catalitice cu straturi pentru oxidarea dioxidului de sulf.

Notaţii

$n^0_{SO_2}$	— fluxul unitar de dioxid de sulf la intrare, kmoli/m²s
(r_{cSO_3})	— viteza procesului catalitic, kmoli SO_3/kg cat.s
ρ_c	— densitatea aparentă a catalizatorului, kg/m³
T, T_0	— temperatura, respectiv temperatura la intrare, K
z	— înălţimea stratului de catalizator, m
T_R	— temperatura medie într-o secţiune dată a reactorului, K
T_a	— temperatura agentului termic într-o secţiune dată, K
G	— debitul masic unitar de gaze sulfuroase, kg/m²s
Cp_{Ai}, Cpg	— căldura specifică molară a componentelor şi a masei de reacţie, kj/kmol.grd
Mg	— masa moleculară a masei de reacţie
$x^0_{SO_2}$, $x^0_{O_2}$	— compoziţia iniţială a gazelor sulfuroase, fracţii molare
x_{SO_2}, x_{O_2}, x_{SO_3}, x_{N_2}	— compoziţia masei de reacţie la un moment dat, fracţii molare
k_1	— constanta vitezei de reacţie, kmoli/kg cat.s
k_2, A	— constante adimensionale în ecuaţia cinetică
Kp	— constanta de echilibru, $at^{-0,5}$
ρ_{Ai}, ρ_g	— densitatea componentelor şi a amestecului gazos, kg/m³
η	— gradul de transformare a dioxidului de sulf
ε	— porozitatea stratului fix
$(-\Delta_R H^0_T)$	— efectul termic de reacţie, kj/kmol
αp	— coeficientul de transfer de căldură strat fix-agent termic, kj/m²s.grd
ξ	— factorul de eficacitate al catalizatorului
D_R	— diametrul reactorului, m

Bibliografie

1. BORESKOV, G. K. şi BUIANOV, A. A. Kinetika i Kataliz, VIII, nr. 1, 1967, p. 153.
2. IVANOV, A. A. şi BORESKOV, G. K. Kinetika i Kataliz, IX, nr. 3, 1968, p. 560.
3. BALASANIAN, I. Teză de doctorat, Institutul Politehnic-Iaşi, 1981.
4. PINCOVSCHI, E., „Tehnologia acidului sulfuric şi a compuşilor intermediari" Ed. Tehnică, Bucureşti, 1967.
5. BALASANIAN, I., CALISTRU, C. şi GRIGORIU, I. Rev. Chim. (Bucureşti), 32, nr. 3, 1981, p. 242.
6. CALISTRU, C., BALASANIAN, I. şi GRIGORIU, I. Rev. Chim. (Bucureşti), 28, nr. 8, 1977, p. 738.
7. RAUL, M. „Modelarea reactoarelor chimice," Ed. Tehnică, Bucureşti, 1977.

Intrat în redacţie: 18.II.1986

OCTAVIAN FLOAREA
MIHAELA MIHAI

Transferul de masă de la o picătură în formare într-un lichid în curgere vîscoasă

II. Rezultate teoretice și experimentale

C.Z.: 66.012.2

Sînt prezentate simulările modelului teoretic propus în articolul [1] privind transferul de masă de la o picătură în formare la un lichid în curgere vîscoasă. Verificarea experimentală a rezultatelor teoretice obținute s-a făcut pe o instalație de laborator construită în acest scop. Rezultatele experimentale sînt în bună concordanță cu datele teoretice obținute cu modelul matematic propus, confirmînd corectitudinea ipotezelor de lucru utilizate în formularea modelului și a metodei de integrare utilizată.

The work presents the simulation of the theoretical model proposed in paper [1] regarding the mass transfer from a forming drop to a viscuous flow liquid. The experimental control of the theoretical results was done on a lab equipment. The experimental results confirm the theoretical data obtained by the proposed mathematical model showing that our hypotheses have been correct.

В работе представлены симулирования предложенное в статье [1] теоретической модели массопередачи от капли в ходе образования к вязкотекущей жидкости. Экспериментальная проверка полученных теоретических результатов была осуществлена на специально сконстру и рованной лабораторной установке. Экспериментальные результаты хорошо совпадают с теоретическими данными, полученными с помощью предлагаемой математической модели, подтверждая тем самым правильность рабочих гипотез, использованных при формулировке модели и метода интегрирования.

În lucrarea [1] s-a propus și s-a soluționat un model matematic care descrie transferul de masă de la o picătură în formare la un lichid în curgere vîscoasă. Ecuația generală de transfer de masă, în regim nestaționar, se integrează sub formă completă, pornind de la forma ei integro-diferențială, folosind algoritmi de calcul performanți. Activitatea de integrare a impus formularea, soluționarea și verificarea experimentală a unui model privind dinamica formării, precum și a unui model care să descrie mecanismul transferului de masă în timpul evoluției picăturii.

Simulările modelului, prin intermediul unui program de calcul, au urmărit verificarea și sensibilitatea acestuia, evidențiind influența proprietăților fizice ale celor două faze și a condițiilor hidrodinamice de formare asupra intensității transferului de masă.

S-a observat că valoarea coeficientului de difuziune al componentului difuzabil este hotărîtoare asupra valorii și legii de variație a coeficientului momentan de transfer de masă (fig. 1). Spre deosebire de variația în timp a valorii coeficientului momentan de transfer de masă, pentru cazul deplasării unei picături sferice într-o coloană, prezentat în lucrarea [2], în acest caz variația are loc brusc în primele momente de desfășurare a procesului și apoi se menține la o valoare aproximativ constantă. Rezultatele confirmă măsurătorile experimentale conform cărora în perioada formării intensitatea procesului de transfer de masă este mai mare decît după desprindere.

Influența condițiilor hidrodinamice asupra cantității de substanță transferată s-a evidențiat prin variația debitelor celor două faze. Viteza fazei continue la debit constant de alimentare al picăturii, practic, nu influențează valoarea coeficientului momentan de transfer de masă pe durata formării acesteia în intervalul de timp studiat (3—6 s), pentru valori ale criteriului Reynolds cuprinse între 0,1 și 1.

Criteriul Reynolds în acest caz s-a calculat folosindu-se ca lungime caracteristică diametrul duzei, iar ca viteză, viteza medie definită cu relația:

$$v_a = v_0 \pm \frac{G_{vd}}{\overline{A}} \pm \frac{\Delta V}{\overline{A}\,\tau}$$

în care $\overline{A}$ este aria medie la timpul τ:

$$\overline{A} = \frac{1}{\tau}\int_0^{\tau} A\,\mathrm{d}\tau$$

Prof. dr. ing. OCTAVIAN FLOAREA și dr. ing. MIHAELA MIHAI, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

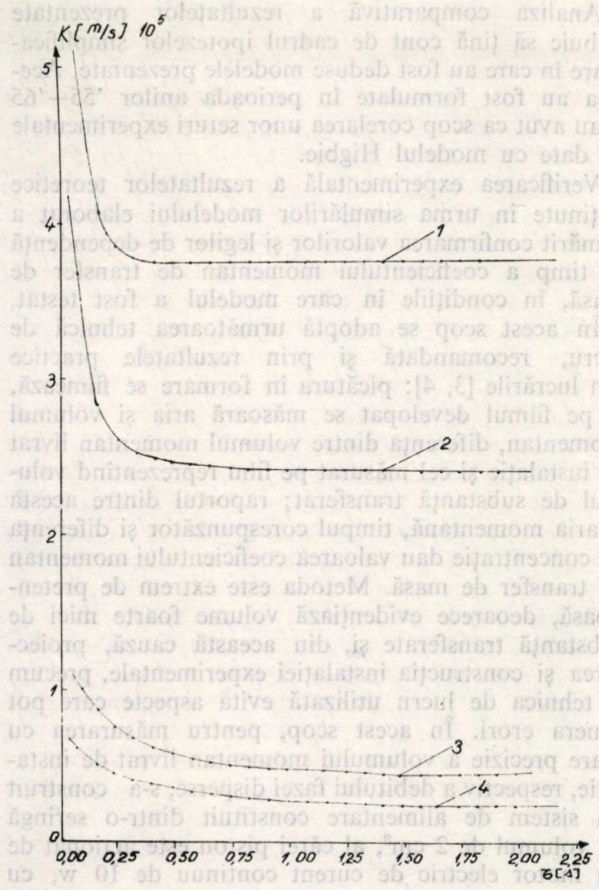


Fig. 1. Variația coeficientului momentan de transfer de masă cu diferite valori ale coeficientului de difuziune: $1 - D = 2{,}1 \cdot 10^{-9} \frac{m^2}{s}$; $2 - D = 1{,}7 \cdot 10^{-9}$; $3 - D = 5 \cdot 10^{-10} \frac{m^2}{s}$; $4 - D = 2{,}1 \cdot 10^{-10} \frac{m^2}{s}$.

Rezultatele unui set de simulări se prezintă în figura 2.

Influența variației debitului fazei disperse este complexă și se manifestă asupra volumului final al picăturii și a coeficientului mediu de transfer de masă. Practic, această valoare pentru un sistem dat

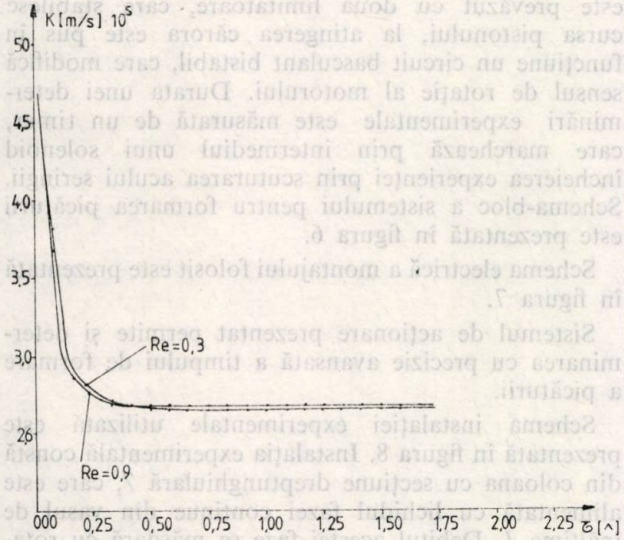


Fig. 2. Influența vitezei fazei continue asupra coeficientului momentan de transfer de masă.

impune timpul de formare a picăturii, deci durata procesului.

În intervalul de timp studiat, așa cum a rezultat din lucrarea [2], volumul final al picăturii scade cu creșterea timpului de formare a picăturii, așa cum se observă din exemplul prezentat în figura 3. Din acest punct de vedere, cu scăderea debitului fazei disperse scade aria medie a picăturii. Pe de altă parte, prin creșterea sa se mărește „viteza" de evoluție a ariei laterale a picăturii și, în consecință, se va corela intensitatea maximă a transferului de substanță cu suprafețele de contact mai mari, rezultînd cantități de substanță transferate mai mari. De fapt, cu creșterea debitului fazei disperse scade timpul de formare a picăturii și crește coeficientul mediu de transfer de masă, așa cum se observă în figura 4.

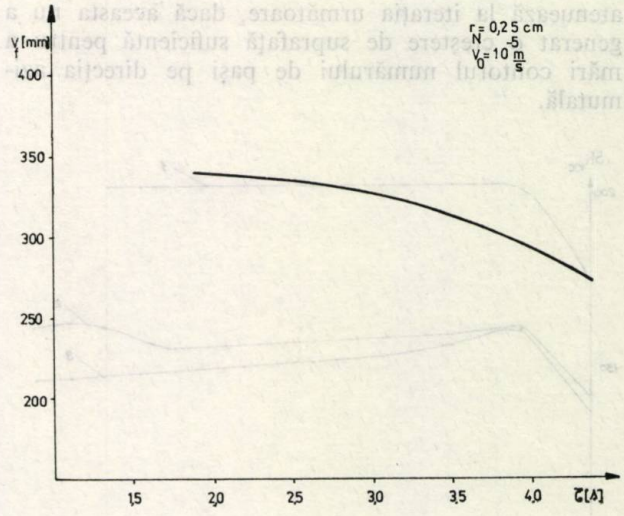


Fig. 3. Variația volumului final al picăturii cu debitul fazei disperse.

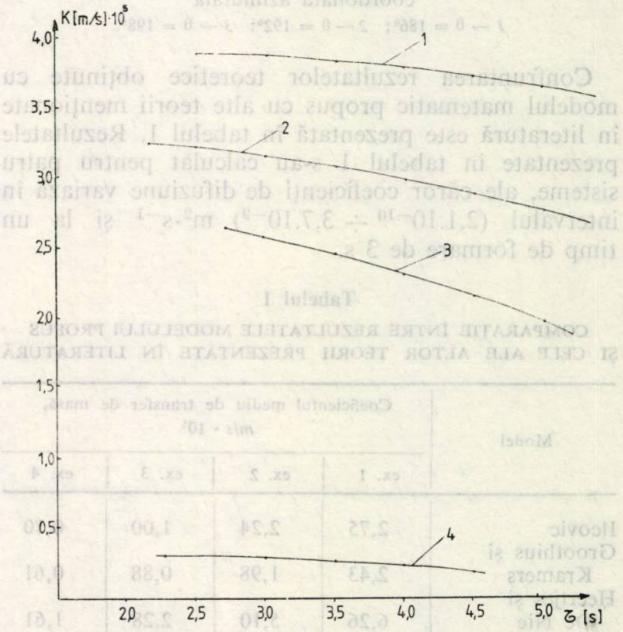


Fig. 4. Dependența coeficientului mediu de transfer de masă de debitul fazei disperse: $1 - G_{vd} = 0{,}03$ cm³/s; $2 - G_{vd} = 0{,}025$ cm³/s; $3 - G_{vd} = 0{,}02$ cm/s; $4 - G_{vd} = 0{,}015$ cm³/s.

Măsurătorile experimentale prezentate în literatură şi obţinute pe diferite tipuri de instalaţii în cadrul Laboratorului de transfer de masă al Catedrei de inginerie chimică din Institutul Politehnic — Bucureşti indică creşteri ale cantităţii de substanţă transferată cu valoarea debitului fazei disperse, ceea ce demonstrează faptul că scăderea ariei medii a picăturii este compensată şi depăşită de dinamica evoluţiei interfeţei prin efectul creşterii cantităţii de substanţă transferată (coeficient mediu de transfer de masă mai mare) în limitele de aplicabilitate a modelului studiat.

Interesantă este variaţia criteriului Sherwood local pe direcţia azimutală, în timp. Adaosul de elemente „proaspete" de lichid este semnalat de la o iteraţie la alta printr-un salt valoric al criteriului Sherwood, aşa cum se observă în figura 5, salt valoric care se atenuează la iteraţia următoare, dacă aceasta nu a generat o creştere de suprafaţă suficientă pentru a mări contorul numărului de paşi pe direcţia azimutală.

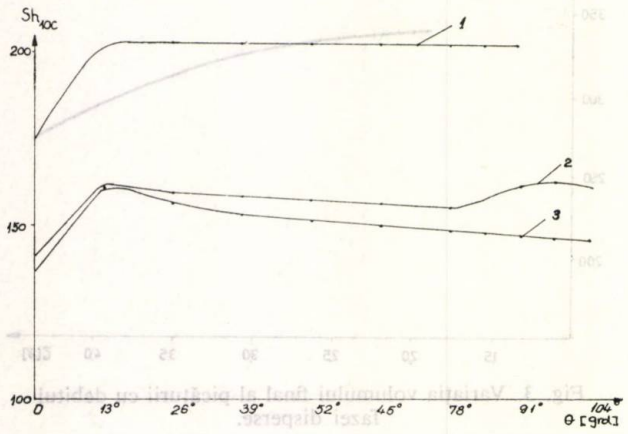


Fig. 5. Dependenţa criteriului Sherwood local de: coordonata azimutală
1 — θ = 186°; *2* — θ = 192°; *3* — θ = 198°.

Confruntarea rezultatelor teoretice obţinute cu modelul matematic propus cu alte teorii menţionate în literatură este prezentată în tabelul 1. Rezultatele prezentate în tabelul 1 s-au calculat pentru patru sisteme, ale căror coeficienţi de difuziune variază în intervalul $(2{,}1.10^{-10} \div 3{,}7.10^{-9})$ $m^2 \cdot s^{-1}$ şi la un timp de formare de 3 s.

Tabelul 1

COMPARAŢIE ÎNTRE REZULTATELE MODELULUI PROPUS ŞI CELE ALE ALTOR TEORII PREZENTATE ÎN LITERATURĂ

Model	Coeficientul mediu de transfer de masă, $m/s \cdot 10^5$			
	ex. 1	ex. 2	ex. 3	ex. 4
Ilcovic	2,75	2,24	1,00	0,70
Groothius şi Kramers	2,43	1,98	0,88	0,61
Heertjes şi De Nie	6,26	5,10	2,28	1,61
Coulson şi Skinner	2,39	1,95	0,87	1,61
Higbie	3,65	2,98	1,33	0,94
Modelul propus	3,62	2,61	0,54	0,21

Analiza comparativă a rezultatelor prezentate trebuie să ţină cont de cadrul ipotezelor simplificatoare în care au fost deduse modelele prezentate. Acestea au fost formulate în perioada anilor '55—'65 şi au avut ca scop corelarea unor seturi experimentale de date cu modelul Higbie.

Verificarea experimentală a rezultatelor teoretice obţinute în urma simulărilor modelului elaborat a urmărit confirmarea valorilor şi legilor de dependenţă în timp a coeficientului momentan de transfer de masă, în condiţiile în care modelul a fost testat.

În acest scop se adoptă următoarea tehnică de lucru, recomandată şi prin rezultatele practice din lucrările [3, 4]: picătura în formare se filmează, şi pe filmul developat se măsoară aria şi volumul momentan, diferenţa dintre volumul momentan livrat de instalaţie şi cel măsurat pe film reprezentînd volumul de substanţă transferat; raportul dintre acesta şi aria momentană, timpul corespunzător şi diferenţa de concentraţie dau valoarea coeficientului momentan de transfer de masă. Metoda este extrem de pretenţioasă, deoarece evidenţiază volume foarte mici de substanţă transferate şi, din această cauză, proiectarea şi construcţia instalaţiei experimentale, precum şi tehnica de lucru utilizată evită aspecte care pot genera erori. În acest scop, pentru măsurarea cu mare precizie a volumului momentan livrat de instalaţie, respectiv a debitului fazei disperse, s-a construit un sistem de alimentare constituit dintr-o seringă cu volumul de 2 cm^3, al cărei piston este acţionat de un motor electric de curent continuu de 10 w, cu o tensiune reglabilă între 0 şi 15 V şi la o turaţie de 4 500 rot./min.

Debitele mici de substanţă utilizate impun intercalarea unui sistem de reducere a turaţiei în două trepte; o treaptă mecanică, care este compusă dintr-un sistem de roţi dinţate acţionate de curele de transmisie, şi un regulator electronic, care dă cu precizie ridicată valoarea turaţiei în cadrul unei trepte mecanice.

De ultima roată dinţată a reductorului mecanic este fixată solidar o piuliţă, care prin rotire pe un şurub micrometric deplasează în sus sau în jos, în funcţie de sensul rotaţiei, pistonul seringii. Sistemul este prevăzut cu două limitatoare, care stabilesc cursa pistonului, la atingerea cărora este pus în funcţiune un circuit basculant bistabil, care modifică sensul de rotaţie al motorului. Durata unei determinări experimentale este măsurată de un timer, care marchează prin intermediul unui solenoid încheierea experienţei prin scuturarea acului seringii. Schema-bloc a sistemului pentru formarea picăturii este prezentată în figura 6.

Schema electrică a montajului folosit este prezentată în figura 7.

Sistemul de acţionare prezentat permite şi determinarea cu precizie avansată a timpului de formare a picăturii.

Schema instalaţiei experimentale utilizată este prezentată în figura 8. Instalaţia experimentală constă din coloana cu secţiune dreptunghiulară *7*, care este alimentată cu lichidul fazei continue din vasul de înălţime *1*. Debitul acestei faze se măsoară cu rotametrul *3* şi se reglează cu robinetul *2*. Picăturile se formează prin duza *5* alimentată cu debit constant

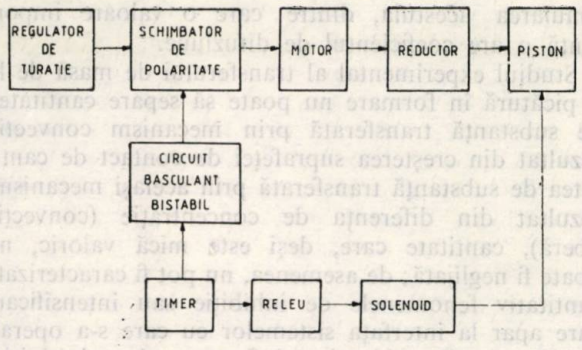


Fig. 6. Schema-bloc a sistemului de acționare a seringii.

și precis determinat de seringa *9*, acționată de sistemul *10*. Picătura se filmează direct, pentru a se evita eventualele distorsiuni introduse de sistemele de filmare indirecte, iar dimensiunile geometrice ale acesteia s-au citit pe filmul developat, cu lectorul de filme Carl-Zeiss Jena — D.L.—5.2. Coloana, duza, seringa și traseul de alimentare cu faza dispersă, la fiecare determinare, au fost curățate cu amestec cromic și spălate cu acetonă.

Pentru operarea instalației s-au umplut mai întîi seringa cu lichidul fazei disperse și circuitul de alimentare a duzei pînă la formarea unui menisc deasupra acesteia; se fixează debitul fazei disperse și durata experienței; se umple coloana cu lichidul fazei continue. Se deschide sistemul de iluminare a coloanei

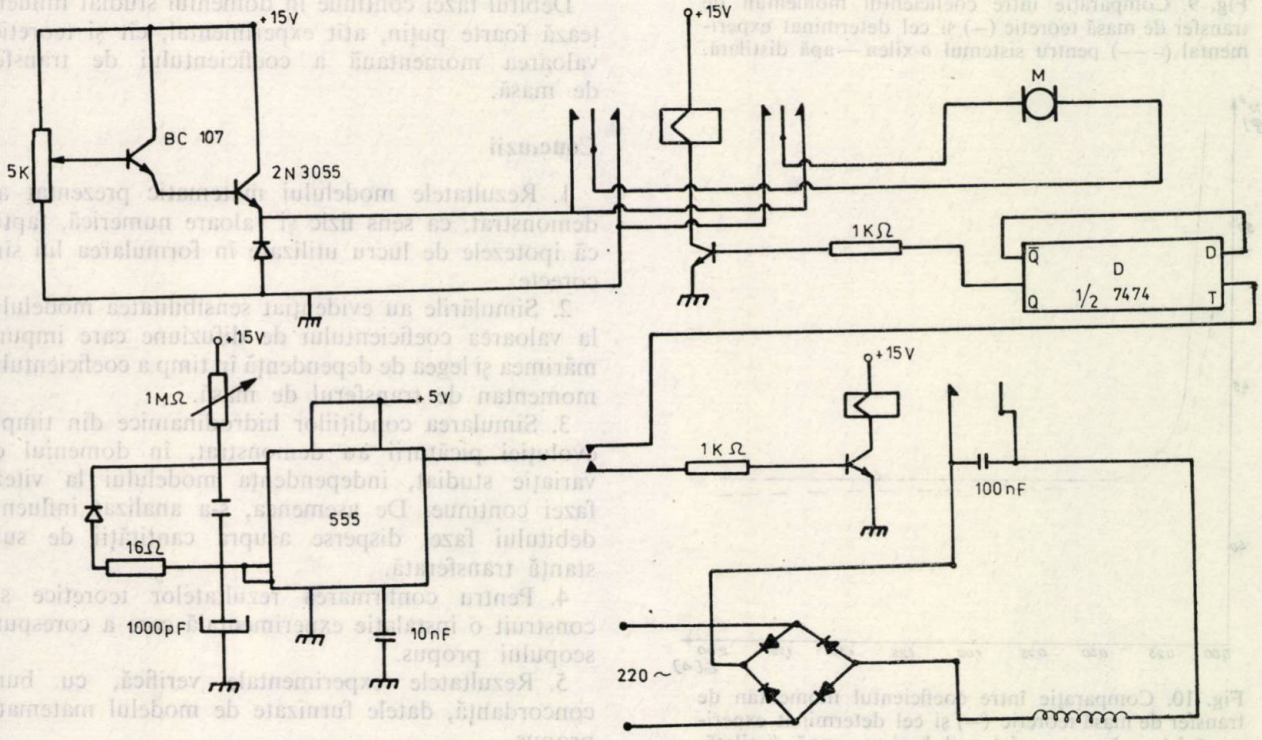


Fig. 7. Schema electrică a sistemului de acționare a seringii.

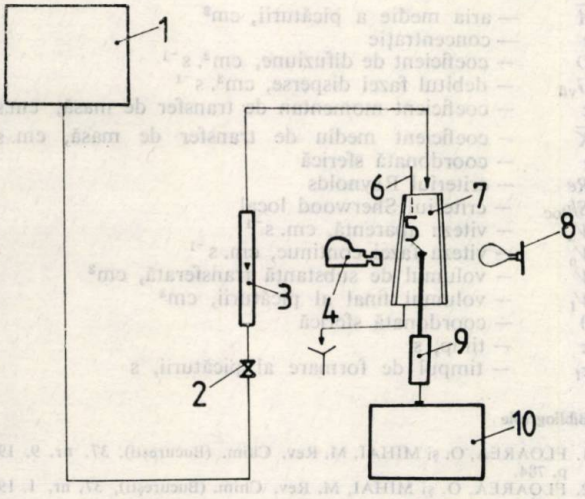


Fig. 8. Schema instalației experimentale:
1 — vas; *2* — robinet; *3* — rotametru; *4* — aparat de filmat; *5* — duză; *6* — termometru; *7* — coloană; *8* — sursă de lumină; *9* — seringă; *10* — sistem de acționare seringă.

și se pornește aparatul de filmat și sistemul de acționare a seringii.

Determinările experimentale s-au făcut pentru sistemul *o*-xilen — apă distilată și s-au repetat pentru benzen — apă distilată și toluen — apă distilată; faza dispersă a fost saturată cu lichidul fazei continue. Proprietățile fizice ale sistemelor de lucru s-au măsurat prin metodele prezentate în lucrarea [2].

În figurile 9, 10, 11 sînt prezentate comparativ rezultatele măsurătorilor experimentale și cele prevăzute de modelul teoretic pentru sistemele studiate. Se observă că rezultatele prezintă aceleași legi de variație pentru modelul teoretic și experimental. Abaterile dintre teorie și experiment sînt reduse și variază între 5 și 8,5%; toate valorile experimentale sînt mai mici decît cele prevăzute de modelul teoretic. Cauzele unor diferențe atît de mici pot rezida în ipotezele de lucru utilizate în formularea modelului teoretic, precum și în datele inițiale introduse în

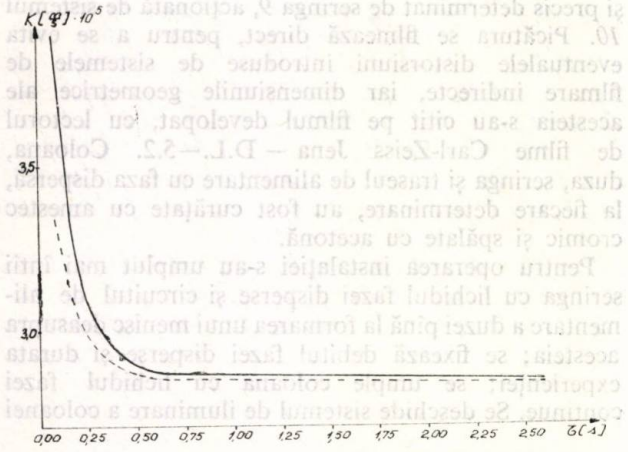


Fig. 9. Comparație între coeficientul momentan de transfer de masă teoretic (—) și cel determinat experimental (– – –) pentru sistemul *o*-xilen — apă distilată.

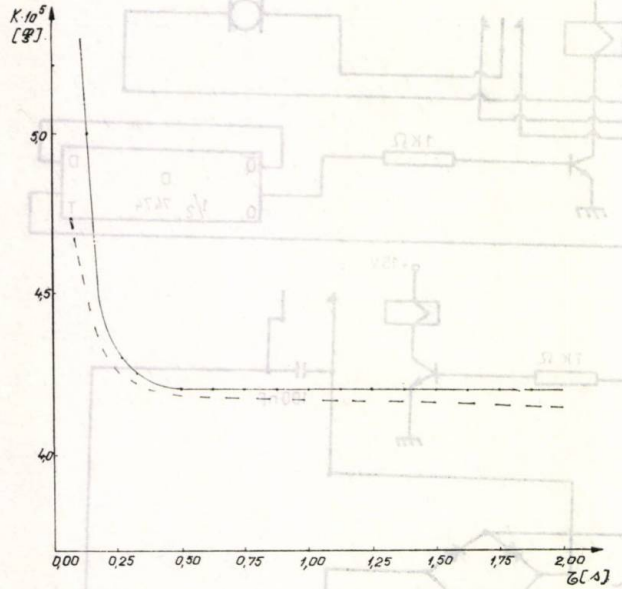


Fig. 10. Comparație între coeficientul momentan de transfer de masă teoretic (—) și cel determinat experimental (– – –) pentru sistemul benzen — apă distilată.

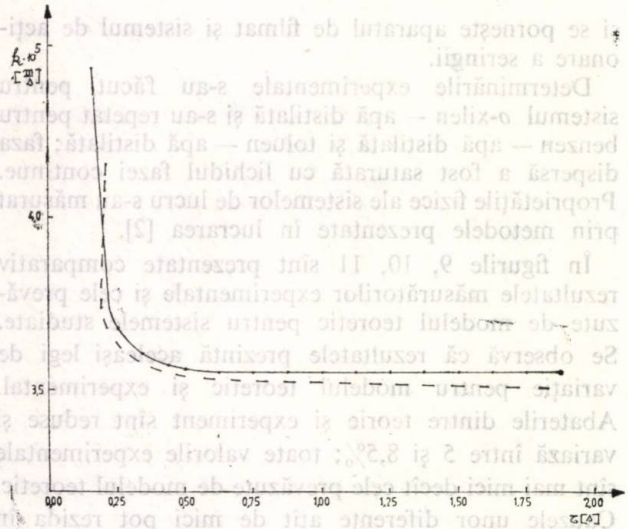


Fig. 11. Comparație între coeficientul momentan de transfer de masă teoretic (—) și cel determinat experimental (– – –) pentru sistemul toluen — apă distilată.

simularea acestuia, dintre care o valoare importantă o are coeficientul de difuziune.

Studiul experimental al transferului de masă de la o picătură în formare nu poate să separe cantitatea de substanță transferată prin mecanism convectiv rezultat din creșterea suprafeței de contact de cantitatea de substanță transferată prin același mecanism, rezultat din diferența de concentrație (convecție liberă), cantitate care, deși este mică valoric, nu poate fi neglijată; de asemenea, nu pot fi caracterizate cantitativ fenomenele de inhibiție sau intensificare care apar la interfața sistemelor cu care s-a operat.

Măsurătorile evidențiază influența volumului inițial al picăturii asupra volumului de substanță transferat; cu cît se pleacă de la valori mai mari ale acestuia, cu atît volumul de substanță transferat este mai mare.

Debitul fazei continue în domeniul studiat influențează foarte puțin, atît experimental, cît și teoretic, valoarea momentană a coeficientului de transfer de masă.

Concluzii

1. Rezultatele modelului matematic prezentat au demonstrat, ca sens fizic și valoare numerică, faptul că ipotezele de lucru utilizate în formularea lui sînt corecte.

2. Simulările au evidențiat sensibilitatea modelului la valoarea coeficientului de difuziune care impune mărimea și legea de dependență în timp a coeficientului momentan de transferul de masă.

3. Simularea condițiilor hidrodinamice din timpul evoluției picăturii au demonstrat, în domeniul de variație studiat, independența modelului la viteza fazei continue. De asemenea, s-a analizat influența debitului fazei disperse asupra cantității de substanță transferată.

4. Pentru confirmarea rezultatelor teoretice s-a construit o instalație experimentală care a corespuns scopului propus.

5. Rezultatele experimentale verifică, cu bună concordanță, datele furnizate de modelul matematic propus.

Lista de simboluri

$\overline{A}$	— aria medie a picăturii, cm²
c	— concentrație
D	— coeficient de difuziune, $cm^2 . s^{-1}$
G_{vd}	— debitul fazei disperse, $cm^3 . s^{-1}$
k	— coeficient momentan de transfer de masă, $cm . s^{-1}$
$\overline{K}$	— coeficient mediu de transfer de masă, $cm . s^{-1}$
r	— coordonată sferică
Re	— criteriul Reynolds
Sh_{loc}	— criteriul Sherwood local
V_a	— viteza aparentă, $cm . s^{-1}$
V_0	— viteza fazei continue, $cm . s^{-1}$
V	— volumul de substanță transferată, cm³
V_f	— volumul final al picăturii, cm³
θ	— coordonată sferică
τ	— timp, s
τ_f	— timpul de formare al picăturii, s

Bibliografie

1. FLOAREA, O. și MIHAI, M. Rev. Chim. (București), **37**, nr. 9. 1986, p. 784.
2. FLOAREA, O. și MIHAI, M. Rev. Chim. (București), **37**, nr. 1, 1986, p. 51.
3. RAJAN, S. M. și HEIDEGER, W. J. A. I. Ch. E. J. **1**, 1971, p. 202.

Intrat în redacție: 20.IV.1985

DAN FLORIN ANGHEL
AHMED O. MOKHALLALATI
MARIETA BALCAN
BUJOR GABRIEL ALBU
CONSTANTIN LUCA

Electrod cu fir acoperit, selectiv la tensida cationică Hyamină 1622

C.Z.: 621.3.032.2

Se descrie un electrod cu fir acoperit selectiv la Hyamina 1622 avînd drept substanță activă tetrasulfocianocobaltatul de diizobutilfenoxietildimetilbenzilamoniu. Matricea suport a fost constituită din policlorură de vinil, iar plastifiantul din dioctilftalat. Electrodul prezintă răspuns nernstian în domeniul premicelar și a dat o valoare a concentrației critice micelare de $5\times10^{-3}M$. El are o bună selectivitate atît față de cationii interferenți anorganici cît și față de cei organici, care nu au caracter tensioactiv. Domeniul de pH util a fost cuprins între 1,5 și 13. Electrodul a fost folosit cu bune rezultate drept indicator al punctului de echivalență în titrarea tensidelor ionice.

A coated-wire Hyamine 1622 ion-selective electrode based on diisobutylphenoxyethoxyethyldimethylbenzylammonium tetrasulphocyanocobaltate is proposed. The polymer matrix used was polyvinyl chloride whereas the plastifier was dioctylphthalate. The electrode had a nernstian behaviour in the premicellar concentration range. The critical micelle concentration of Hyamine 1 622 determined with the help of the electrode was of 5×10^{-3} M. The electrode had good selectivity towards inorganic interfering cations as well as towards the organic ones that have no surfactant properties. The pH working range was of between 1.5 and 13. The electrode was used as end point detector in potentiometric titration of ionic surfactants with good results.

В работе описан электрод с покрытой нитью, селективный для Hyamina 1622, имеющий в качестве активного вещества тетрасульфоцианокобальтат изобутилфеноксиэтоксиэтилбензиламмония. Матрица — носитель составлена из полихлористого винила а пластификатор из диоктилфталста. Электрод проявляет нернстов ответ в домицеллярной области и приводит к величине критической мицеллярной концентрации, равной $5\times10^{-3}M$. Он имеет хорошую селективность по отношению к интерферирующим неорганическим катионам, а также к органическим, не имеющим поверхностно характер. Полезный интервал pH лежал между 1,5 и 13. Электрод использовался с хорошими результатами как индикатор эквивалентной точки титрования ионных тенсидов.

Electrozii cu fir acoperit sînt senzori care au specia activă înglobată într-un film subțire de polimer, care este depus pe un conductor metalic. Inițiatorii lor au fost Cattral și Freiser care au observat că un fir de platină acoperit cu o peliculă de policlorură de vinil (PVC) conținînd dodecilfosfat se comportă foarte bine ca electrod calciu-selectiv [1]. Ulterior, electrozii cu fir acoperit au cunoscut o dezvoltare continuă, realizîndu-se senzori pentru majoritatea ionilor anorganici, precum și pentru o serie de ioni organici [2]. Cu toate acestea, literatura de specialitate este săracă în date referitoare la electrozii de acest tip, selectivi la tenside. Singurele lucrări apărute se ocupă de electrozii ce răspund la detergenți anionici de tip dodecilsulfat sau dodecilbenzensulfonat [3], precum și la unele tenside cationice, cum ar fi clorura de dodeciltrimetil amoniu [4].

Dr. chim. DAN FLORIN ANGHEL, chim. MARIETA BALCAN, fiz. BUJOR GABRIEL ALBU și prof. dr. doc. CONSTANTIN LUCA, ICECHIM — București, Centrul de Chimie Fizică.
Dr. ing. AHMED O. MOKHALLALATI, Universitatea din Alep–Siria.

În această lucrare se propune un electrod cu fir acoperit, selectiv la Hyamină 1622, tensidă cu o largă aplicabilitate în cadrul metodelor de analiză a tensidelor anionice. În afară de scopurile analitice, electrodul a fost folosit și la determinarea unor proprietăți fizico-chimice specifice coloizilor de asociație, cum este concentrația critică micelară (CCM).

Partea experimentală

Toți reactivii folosiți au fost compuși de puritate analitică. Soluțiile au fost preparate cu apă distilată.

Determinările de potențial s-au efectuat cu ajutorul unui *p*H-metru digital, model *p*H-100 fabricat în țară. Electrodul de referință a fost cel de calomel saturat. Soluțiile au fost agitate magnetic. Calibrarea electrodului s-a făcut la 25°C, în regim termostatat.

Electrodul cu fir acoperit, selectiv la Hyamină 1622 a fost realizat pe baza indicațiilor din literatura de specialitate [5]. Pentru aceasta, la unul din capetele

unui cablu coaxial, s-a fixat o bornă BNC. La celălalt capăt, s-a îndepărtat izolaţia şi s-a sudat de conductorul central un fir de platină cu diametrul de 0,5 mm. Firul de platină s-a acoperit apoi cu specia electroactivă, prin înmuiere în soluţia acesteia, urmată de uscare. Operaţia s-a repetat pînă cînd la partea inferioară a firului s-a format o sferă de substanţă activă cu diametrul de aproximativ 2 mm. După evaporarea solventului şi uscarea completă a polimerului, adică la aproximativ 24 h de la ultima depunere, firul de platină a fost învelit cu grijă cu parafină topită. Înainte de întrebuinţare, electrodul a fost condiţionat prin imersare timp de o jumătate de oră în soluţie de Hyamină 1622 10^{-4}M, urmată de spălare cu apă distilată.

Substanţa activă a electrodului a constat din tetrasulfocianocobaltatul de diizobutilfenoxietoxietildimetilbenzilamoniu. Acesta s-a obţinut prin reacţia tetrasulfocianocobaltatului de potasiu cu Hyamina 1622. Precipitatul albastru rezultat s-a extras cantitativ cu benzen. Stratul organic a fost separat şi uscat pe sulfat de sodiu anhidru, iar substanţa activă s-a recuperat după evaporarea benzenului la vid la 30°C.

Pentru acoperirea firului electrodului, s-a preparat o soluţie conţinînd 0,39 g dioctilftalat, 0,10 g policlorură de vinil şi 0,01 g tetrasulfocianocobaltat de Hyamină 1622 în 5 ml tetrahidrofuran.

Rezultate şi discuţii

Funcţia electrodică

Electrodul a fost calibrat cu soluţii de Hyamină 1622. Rezultatele acestor măsurători sînt prezentate în figura 1 (curba *1*). Se observă că răspunsul este nernstian, cu o pantă de 59 mV/decadă de concentraţie în intervalul $5\cdot10^{-6}$ — $1{,}2\cdot10^{-3}$M. Limita de detecţie este situată la aproximativ 10^{-6}M Hyamină 1622. La concentraţii mai mari de $1{,}2\cdot10^{-3}$M, panta electrodului se micşorează. Curba de calibrare prezintă un maxim, după care potenţialul electrodului înregistrează o scădere continuă. Prin analogie cu electrozii selectivi la tenside anionice care prezintă la CCM un minim [6—10], maximul care apare în acest caz în curba de calibrare a fost atribuit formării micelelor de Hyamină 1622 în soluţie. El corespunde unei concentraţii de $5\cdot10^{-3}$M şi este ceva mai mare decît valoarea menţionată în literatură ($3{,}6\cdot10^{-3}$M [11,12]).

Verificarea valorii CCM obţinută cu electrodul ion-selectiv s-a făcut prin măsurători de tensiune superficială. Determinările s-au efectuat prin metoda volumului picăturii, iar rezultatele sînt redate tot în figura 1 (curba *2*). În domeniul premicelar, tensiunea superficială scade continuu, deoarece moleculele de tensidă se orientează cu precădere la interfaţa aer—apă. Spre deosebire de moleculele de tensidă, micelele au exteriorul hidrofil şi deci nu sînt superficial active. Ca rezultat, după CCM, tensiunea superficială a sistemului devine practic constantă. Deci, pentru un sistem dat, concentraţia critică micelară corespunde valorii minime sau de palier a tensiunii superficiale. În acest caz, concentraţia critică micelară este egală cu $5{,}3\cdot10^{-3}$M, valoare care este în foarte bună concordanţă cu cea anterior determinată cu electrodul ion-selectiv, ambele valori

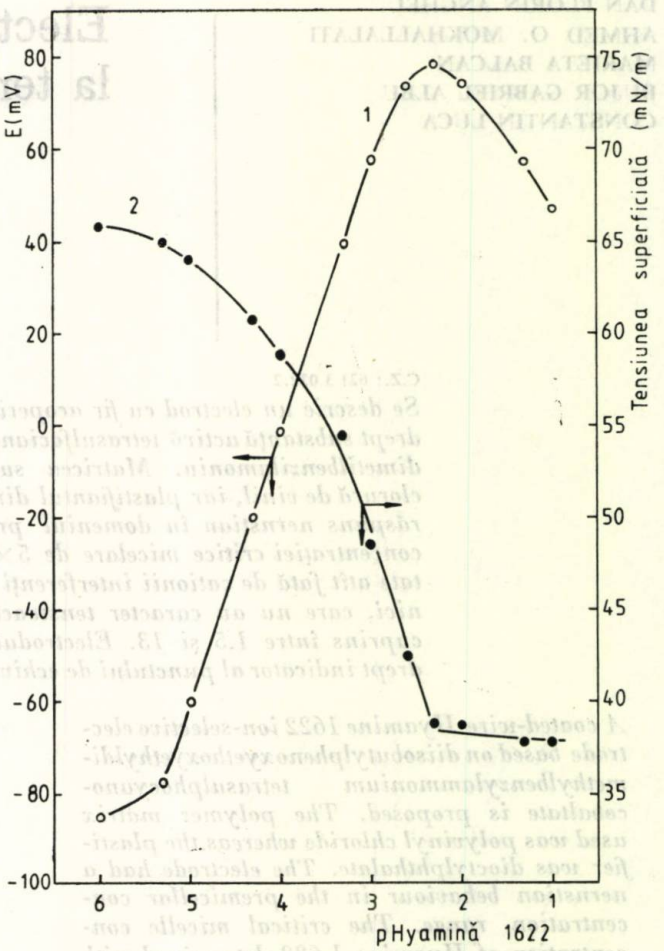


Fig. 1. Curba de calibrare a electrodului cu fir acoperit Hyamină 1622 — selectiv (*1*). izoterma tensiunii superficiale a Hyaminei 1622 (*2*).

fiind însă puţin mai mari decît valoarea menţionată în literatura de specialitate [11,12].

Timpul de răspuns şi durata de întrebuinţare a electrodului

Pe întreg domeniul de concentraţie investigat, răspunsul electrodului a fost practic instantaneu. Valorile lui t_{90} (intervalul de timp necesar atingerii unei valori a potenţialului egală cu 90% din valoarea finală) au fost de maximum 5 s.

În cursul unor calibrări repetate efectuate succesiv, în timp, potenţialele măsurate s-au reprodus cu o eroare de $\pm$ 2 mV/zi.

Pe parcursul primelor trei luni de la preparare, nu s-au înregistrat modificări semnificative ale comportării electrodului. Apoi, valoarea pantei a scăzut continuu, fapt care a indicat degradarea electrodului. El poate fi însă readus la o funcţionare normală prin înlocuirea părţii active.

Efectul pH

O caracteristică importantă a oricărui tip de electrod ion-selectiv o reprezintă domeniul de *p*H util. Acesta este intervalul de *p*H în care răspunsul electrodului nu este influenţat de ionii de hidrogen din soluţie. Acest lucru a fost testat la două concentraţii diferite de tensidă (10^{-4}M şi, respectiv, 10^{-3}M Hyamină 1622). Modificarea *p*H-ului s-a

făcut cu ajutorul unor soluții concentrate de HCl și, respectiv, NaOH. Urmărirea modificării *p*H-ului s-a realizat prin intermediul unui electrod de sticlă G 202 Radiometer. Măsurătorile de potențial s-au efectuat numai după stabilizarea *p*Hului. Din datele prezentate în figura 2, rezultă că electrodul are o comportare bună, în funcție de *p*H. Pentru concentrațiile de tensidă studiate, potențialul măsurat nu a variat cu mai mult de 2 mV în intervalul de *p*H 1,5—13, fapt care denotă o selectivitate bună a electrodului în raport cu ionii de hidrogen.

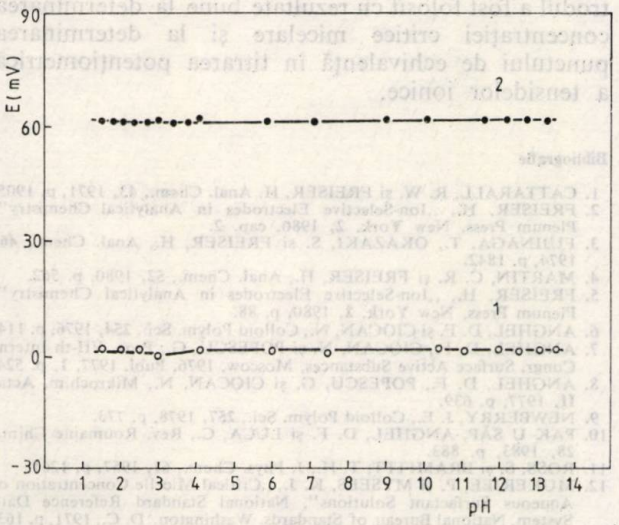


Fig. 2. Influența *p*H asupra electrodului Hyamină 1622: *1* — 10^{-4} M Hyamină 1622; *2* — 10^{-3} M Hyamină 1622.

Selectivitatea electrodului

Influența ionilor străini asupra răspunsului electrodului a fost studiată prin metoda propusă de K n e e b o n e și F r e i s e r [13]. Pentru aceasta, s-a determinat mai întîi potențialul unei celule conținînd soluția de referință (10^{-4}M Hyamină 1622). Electrodul a fost apoi spălat bine cu apă distilată și s-a introdus în soluția conținînd ionul principal (10^{-4}M Hyamină 1622) și pe cel interferent. După determinare, electrodul a fost spălat cantitativ cu apă distilată și s-a introdus, din nou, în soluția de referință. Această procedură s-a repetat pentru fiecare din ionii testați. S-a avut grijă ca electrodul să revină de fiecare dată la aceeași valoare a potențialului în soluția de referință.

Coeficienții de selectivitate, $k_{Hy,i}$, s-au calculat cu ajutorul ecuației Eisenman:

$$\Delta E = (\text{panta}) \log \left[1 + k_{Hy,i} \left(a_i^{1} z_i / a_{Hy} \right)\right]$$

în care a_i și z_i reprezintă activitatea și, respectiv, sarcina electrică a ionului interferent, iar celelalte mărimi au semnificație cunoscută.

Din datele prezentate în tabelul 1, rezultă că niciunul din cationii anorganici testați nu interferă în răspunsul electrodului Hyamină 1622 — selectiv. Cationii organici interferă numai dacă au proprietăți tensioactive. Trebuie remarcat că interferența depinde de natura substanței tensioactive. Astfel, în cadrul

Tabelul 1

COEFICIENȚII DE SELECTIVITATE AI ELECTRODULUI CU FIR ACOPERIT HYAMINĂ 1622-selectiv

Cationul interferent, *i*	a_i	$k_{Hy,i}$
Na^+	$6{,}9 \cdot 10^{-2}$	$6{,}1 \cdot 10^{-4}$
K^+	$6{,}9 \cdot 10^{-2}$	$4{,}6 \cdot 10^{-4}$
Cs^+	$6{,}9 \cdot 10^{-2}$	$9{,}6 \cdot 10^{-4}$
Rb^+	$6{,}9 \cdot 10^{-2}$	$6{,}1 \cdot 10^{-4}$
NH_4^+	$6{,}9 \cdot 10^{-2}$	$7{,}8 \cdot 10^{-4}$
Ca^{++}	$9{,}5 \cdot 10^{-3}$	$8{,}9 \cdot 9^{-4}$
Cd^{++}	$9{,}5 \cdot 10^{-3}$	$6{,}8 \cdot 10^{-4}$
Sr^{++}	$9{,}5 \cdot 10^{-3}$	$4{,}9 \cdot 10^{-4}$
Tetrabutilamoniu	$8{,}9 \cdot 10^{-3}$	$2{,}9 \cdot 10^{-3}$
Dodecilpiridiniu	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	0,04
Hexadecilpiridiniu	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	5,8
Hexadeciltrimetilamoniu	$1\,0 \cdot 10^{-4}$	2,0
Hexadecildimetilbenzilamoniu	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	107,1

unei serii omoloage, de exemplu a clorurilor de alchil piridiniu, interferența crește odată cu accentuarea caracterului hidrofob al tensidei. Aceasta este în perfectă concordanță cu rezultatele anterioare obținute în cazul electrozilor cu membrană lichidă [6—8, 10, 14] sau solidă [3, 4, 15, 16], selectivi la tenside anionice [3, 6—8, 10, 14] sau cationice [4, 15, 16.]

Determinarea tensidelor cationice

Electrodul a fost folosit la detectarea punctului de echivalență în titrarea potențiometrică a tensidelor ionice. Față de metodele de titrare bifazică, metoda prezintă o serie de avantaje certe, ca faptul că nu necesită efectuarea unor probe martor și nici nu impune respectarea unor condiții stricte de lucru, în ceea ce privește natura probei, a titrantului sau a indicatorului. În plus, metoda potențiometrică dă rezultate foarte bune în cazul analizei substanțelor tensioactive din probe puternic colorate sau tulburi, situație în care titrările bifazice dau rezultate cu totul necorespunzătoare.

Curba obținută la titrarea Hyaminei 1622 este prezentată în figura 3 (curba *1*). Titrantul folosit a fost soluția de dodecil sulfat de sodiu (DSS) 0,004 M. Se remarcă forma simetrică a curbei și saltul de potențial la echivalență, care este de aproximativ 40 mV. Precizia metodei s-a determinat în cadrul unei serii de titrări succesive, cînd s-a stabilit că eroarea relativă a fost mai mică de 2%.

Deoarece tensidele cationice interferă în răspunsul electrodului Hyamină 1622 selectiv (tabelul 1), el poate fi folosit și la analiza unor compuși de tip alchilpiridiniu, alchiltrimetilamoniu sau alchildimetilbenzilamoniu. Pentru exemplificare, în figura 3 sînt prezentate rezultatele înregistrate la titrarea cu dodecil sulfat de sodiu a bromurii de hexadeciltrimetilamoniu și a iodurii de dodeciltrimetilamoniu (curbele *2* și, respectiv, *3*). Se observă că saltul de potențial la echivalență și, deci, și precizia metodei crește pe măsura creșterii caracterului hidrofob al tensidei. Astfel, bromura de hexadeciltrimetilamoniu are un salt de potențial la echivalență de aproape trei ori mai mare decît iodura de dodeciltrimetilamoniu.

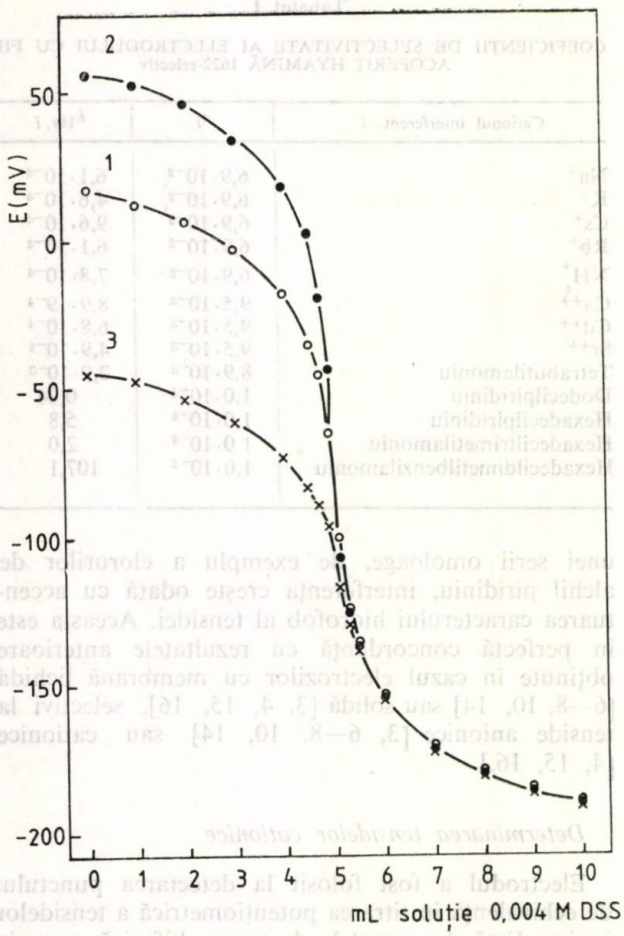


Fig. 3. Titrarea potenţiometrică a tensidelor cationice cu soluţie 0,004 M dodecilsulfat de sodiu:
1 — Hyamină 1622; *2* — bromură de hexadeciltrimetilamoniu; *3* — iodură de dodeciltrimetilamoniu.

Concluzii

Electrodul cu fir acoperit realizat este reversibil din punct de vedere termodinamic faţă de ionii de Hyamină 1622. El are o construcţie simplă şi este deosebit de uşor de confecţionat. Electrodul are răspuns instantaneu, stabilitate bună în timp şi un domeniu de *p*H util mare [1,5—13]. El este selectiv faţă de cationii anorganici, precum şi faţă de cei organici care nu prezintă proprietăţi tensioactive. Interferenţa în cazul tensidelor cationice creşte cu caracterul hidrofob al substanţei tensioactive. Electrodul a fost folosit cu rezultate bune la determinarea concentraţiei critice micelare şi la determinarea punctului de echivalenţă în titrarea potenţiometrică a tensidelor ionice.

Bibliografie

1. CATTARALL, R. W. şi FREISER, H. Anal. Chem., **43**, 1971, p. 1905.
2. FREISER, H., „Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry", Plenum Press, New York. **2**, 1980, cap. 2.
3. FUJINAGA, T., OKAZAKI, S. şi FREISER, H., Anal. Chem., **46**, 1974, p. 1842.
4. MARTIN, C. R. şi FREISER, H., Anal. Chem., **52**, 1980, p. 562.
5. FREISER, H., „Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry", Plenum Press, New York, **2**, 1980, p. 88.
6. ANGHEL, D. F. şi CIOCAN, N., Colloid Polym. Sci., **254**, 1976, p. 114.
7. ANGHEL, D. F., CIOCAN, N. şi POPESCU, G., Proc. VII-th Intern. Congr. Surface Active Substances, Moscow, 1976, Publ. 1977, **1**, p. 524.
8. ANGHEL, D. F., POPESCU, G. şi CIOCAN, N., Mikrochim. Acta. **II**, 1977, p. 639.
9. NEWBERRY, J. E., Colloid Polym. Sci., **257**, 1978, p. 773.
10. PAK U SĂP, ANGHEL, D. F. şi LUCA, C., Rev. Roumaine Chim., **28**, 1983, p. 883.
11. ROSS, S. şi BRAMFITT, T. H., J. Phys. Chem., **61**, 1957, p. 1261.
12. MUKERJEE, P. şi MYSELS, K. J., „Critical Micelle Concentration of Aqueous Surfactant Solutions", National Standard Reference Data System, National Bureau of Standards, Washington, D. C., 1971, p. 163.
13. KNEEBONE, B. M., şi FREISER, H., Anal. Chem., **45**, 1973, p. 449.
14. BIRCH, B. J. şi CLARKE, D. E., Anal. Chim. Acta, **67**, 1973, p. 387.
15. CUTLER, S. G., MEARES, P. şi HALL, D. G., J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., **85**, 1977, p. 145.
16. MAEDA, T., IKEDA, M., SHIBAHARA, M., HARUTA, T. şi SATAKE, I., Bull. Chem. Soc. Jpn., **54**, 1981, p. 94.

Intrat în redacţie: 13.V.1986

recenzii

E. I. SEGAL, C. IDIŢOIU, N. DOCA şi D. FĂTU. Cataliză şi catalizatori, Ed. Facla, Timişoara, 1986, 216 pag.

În ultimele decenii, procesele catalitice s-au impus în industria chimică şi petrochimică, multe tehnologii neputîndu-se realiza fără aportul catalizatorilor. Se apreciază că circa 80% din procesele de prelucrare a petrolului şi din petrochimie sînt catalitice, iar numărul tehnologiilor din industria chimică ce utilizează catalizatori este în continuă creştere. Ţara noastră, avînd o industrie chimică şi petrochimică în continuă dezvoltare şi modernizare, şi-a dezvoltat propria cercetare şi producţie de catalizatori.

În lucrare, structurată în cinci capitole precedate de o introducere, sînt tratate principiile şi aplicaţiile catalizatorilor în tehnologia organică. Primul capitol se referă la toate aspectele legate de adsorbţia fizică şi chemosorbţia în cataliza eterogenă. Al doilea capitol este consacrat teoriilor catalizei eterogene, prezentate în mod critic, pentru explicarea fenomenelor complexe care intervin în cataliză.

Cel de-al treilea capitol se ocupă de descrierea cineticii reacţiilor catalitice eterogene, care prezintă interes, atît sub aspect ştiinţific cît şi aplicativ.

Aceste aspecte sînt de mare utilitate atît pentru înţelegerea reactivităţii chimice, cît şi pentru modelarea şi proiectarea reactoarelor catalitice şi conducerea corecte a proceselor ce au loc în aceste utilaje.

Capitolul al patrulea se ocupă de mecanismele de chemosorbţie şi de reacţie în cataliza eterogenă (pe metale, pe oxizi). La acest capitol, se dau exemple de mecanisme ale reacţiilor catalizate eterogen. Pornind de la analiza mecanismului de reacţie, se poate selecţiona catalizatorul optim pentru un anumit tip de reacţie.

Ultimul capitol, al cincilea, tratează cataliza omogenă prin acizi şi baze, mijlocită de metale tranziţionale, prin transfer de fază şi cataliza enzimatică. Ultima, deşi cu unele limitări, începe să fie aplicată la scară industrială în chimie.

La sfîrşitul fiecărui capitol se indică bibliografia. Lucrarea, scrisă de cadre didactice de la catedra de chimie fizică de la Facultatea de Tehnologie Chimică a Institutului Politehnic—Bucureşti, este clară, precisă şi concisă, cu numeroase exemple practice. Se adresează specialiştilor care îşi desfăşoară activitatea în cercetare, pentru alegerea catalizatorilor şi dimensionarea optimă a utilajelor cît şi celor care exploatează în industrie procesele catalitice. De asemenea, lucrarea poate fi folosită de studenţii facultăţilor de chimie pentru îmbogăţirea cunoştinţelor.

C. A. COCIAŞU

RODICA MARCHIDAN
ALEXANDRU BUTUCELEA
MARGARETA CRAIU
RODICA MĂNĂILĂ
ATHANASIE TRUȚIA

Caracterizarea prin spectroscopie de reflexie difuză în UV/vizibil a stării ionului Ni(II) în sisteme $NiO-Al_2O_3$ obținute prin diferite metode

I. Examinare comparativă a cîtorva metode de caracterizare

C.Z.: 543.423 : 546.742

Diferite sisteme $NiO-Al_2O_3$, obținute prin amestecare mecanică de oxizi, impregnarea unui suport de alumină sau coprecipitare, calcinate la temperaturi cuprinse între 250 și 1200°C, au fost caracterizate prin spectroscopie în IR, difracție de raze X și spectroscopie de reflexie difuză în UV/vizibil. Rezultatele obținute indică natura diferită a informațiilor obținute prin aceste trei metode. Spectroscopia de reflexie difuză este singura dintre aceste metode care a pus în evidență modificarea prin calcinare a stării ionului Ni^{2+} și a simetriei înconjurării sale cu ioni O^{2-}.

Various $NiO-Al_2O_3$ systems, obtained by mechanically mixing the oxides, by impregnating an alumina carrier or by coprecipitation were calcinated at temperatures of 250—1200°C, and were studied by IR spectroscopy, X-ray diffraction and UV/vis diffuse reflectance spectroscopy. The results emphasize the different nature of the information offered by each of these methods. Among them, the diffuse reflectance spectroscopy is the only one which could show the modification after calcination of the state of the Ni^{2+} ion and of the symmetry of its environment of O^{2-} ions.

Различные системы $NiO-Al_2O_3$, полученные механическим смешением окисей, пропиткой глиноземного носителя или соосаждением, кальцинированные при температурах от 250 до 1200 °C были охарактеризованы ИК спектроскопией, дифракцией рентгеновских лучей и спектроскопией диффузного отражения в УФ/видимой области. Результаты показывают различную природу получаемых этими тремя методами информаций. Спектроскопия диффузного отражения является единственным из этих трех методов, обнаруживающим модифицирование кальцинацией состояния иона Ni^{2+} и симметрии его окруженности ионами O^{2-}.

Sistemul $NiO-Al_2O_3$ joacă un rol important în procesele de obținere a unor catalizatori de Ni/alumină cu diverse utilizări industriale, printre care hidrogenarea oxizilor de carbon sau reformarea cu abur a metanului și a altor hidrocarburi. Literatura arată că activitatea și selectivitatea unor astfel de catalizatori depind în mare măsură de modul de preparare a sistemului $NiO-Al_2O_3$ și de tratamentele termice (de calcinare și reducere) la care acesta este supus [1, 2]. Toți acești factori pot influența starea de coordinare în care ionul Ni^{2+} apare în final în sistemul oxidic, care la rîndul său poate determina, după reducere, o serie de caracteristici importante, cum ar fi: dimensiunea particulelor de nichel metalic, dispersia și distribuția acestor dimensiuni, rezistența la sinterizare etc. De mare importanță economică este și utilizarea cît mai completă a nichelului introdus în precursori, pentru formarea unor centri activi utili, cu proprietățile dorite.

Pentru aceste motive, identificarea și precizarea stării în care ionul Ni^{2+} se află în formele oxidice prezintă o importanță deosebită pentru optimizarea proceselor de obținere a catalizatorilor de Ni/alumină. În acest scop s-a folosit o diversitate de metode de caracterizare [3—6]. În această lucrare vor fi examinate comparativ rezultatele obținute prin folosirea a trei dintre aceste metode — spectroscopia în IR, spectroscopia de reflexie difuză în UV/vizibil și difracția razelor X. În articolele ulterioare din această serie vor fi examinate în detaliu rezultatele obținute pentru diferite sisteme $NiO-Al_2O_3$ prin spectroscopie de reflexie difuză, singura dintre metodele utilizate

Dr. fiz. RODICA MARCHIDAN, dr. fiz. ALEXANDRU BUTUCELEA și fiz. MARGARETA CRAIU, ICECHIM — București. Centrul de Chimie Fizică.
Dr. fiz. RODICA MĂNĂILĂ, Institutul de Fizică și Tehnologia Materialelor — București.
Prof. dr. doc. fiz. ATHANASIE TRUȚIA, Universitatea din București. Facultatea de Fizică.

în acest studiu comparativ care s-a dovedit eficientă pentru elucidarea modului de legare a ionului Ni^{2+} de suport în astfel de sisteme.

După cum este cunoscut, nivelele electronice ale unui ion sînt puternic influențate de învecinarea cristalină în care se află ionul [7]. În timp ce în oxidul de nichel „masiv" ionul Ni^{2+} este înconjurat de ioni O^{2-} într-o conformație perfect octaedrică, în sistemele $NiO-Al_2O_3$ înconjurarea ionului Ni^{2+} cu ioni O^{2-} poate varia între forma octaedrică și tetraedrică, în funcție de formațiile locale în care el apare (NiO sau alți oxizi de nichel, spineli $NiAl_2O_4$ cu diferite grade de inversie, soluție solidă în alumină sau diferite alte formații de suprafață) [8, 9]. Apariția unor astfel de stări variate poate fi favorizată sau inhibată de modificarea condițiilor de preparare sau de tratare termică a sistemului. Unele dintre aceste formații se reduc ușor, iar altele sînt mai greu reductibile sau chiar nereductibile; mai mult, prin reducerea unor formații de tip diferit pot lua naștere clustere sau cristalite de Ni^0, variate ca mărime, grad de ordonare structurală, dispersie, legare de suport și stabilitate termică, deci cu activitate foarte variată; în acest fel, o mare parte din cantitatea introdusă inițial de nichel poate fi pierdută pentru obținerea proprietăților urmărite în catalizatorul final.

Este de așteptat ca modificarea nivelelor electronice ale ionului Ni^{2+} în urma interacțiunii sale cu ionii înconjurători din rețeaua sistemului $NiO-Al_2O_3$ să se traducă, în primul rînd, în aspectul spectrelor electronice. Pe de altă parte, formarea în sistemul $NiO-Al_2O_3$ a unor specii moleculare stoichiometrice, cum ar fi NiO, $NiAl_2O_4$ etc., ar putea fi pusă în evidență prin spectroscopie în IR, dacă benzile caracteristice apar cu intensitate detectabilă într-un domeniu accesibil, sau prin difracție de raze X, dacă formațiile respective se află în concentrație suficient de mare și dacă se prezintă sub formă suficient de bine cristalizată.

Pentru a testa eficacitatea acestor trei metode de identificare și precizare a stării ionului Ni^{2+}, au fost luate în studiu cîteva sisteme $NiO-Al_2O_3$ preparate prin diferite metode și calcinate la temperaturi diferite: probe obținute (*i*) prin amestecarea mecanică a NiO cu γ-Al_2O_3, (*ii*) prin impregnarea unui suport de alumină de tranziție cu $Ni(NO_3)_2$ și (*iii*) prin coprecipitarea neomogenă (cu NH_4HCO_3) din soluții apoase de azotați de Ni și Al. În ultimele două cazuri, compușii au fost trecuți în formă oxidică prin calcinare la diferite temperaturi.

Detalii experimentale

Probele au fost preparate prin procedeele obișnuite, descrise în literatură [10], după care au fost calcinate în aer, timp de 6 ore, la temperaturi cuprinse între 250 și 1200°C. După determinarea conținutului de nichel, forma oxidică astfel obținută a fost supusă testării prin cele trei metode menționate, cu atenție specială asupra stării ionului Ni^{2+}.

Spectrele în IR au fost obținute în domeniul 4 000—400 cm^{-1} ca pastile în KBr, în care compușii oxidici au fost înglobați după mojarare fină sub o presiune de 12 MPa (în concentrație de 0,5—1 mg compus în 150 mg KBr), utilizînd un spectrometru Specord 75IR. Spectrele de reflexie difuză în UV/vizibil au fost obținute în domeniul 200—800 nm cu un spectrometru Cary 118, folosind probe pulverulente și MgO sau $BaSO_4$ ca referință. Difractogramele de raze X ale compușilor oxidici și ale tuturor precursorilor au fost înregistrate cu o instalație Siemens Kristalloflex IV, folosind radiația CuK_α, monocromatizată cu un cristal concav de grafit. Zonele unghiulare de interes (în care apar linii caracteristice unor faze Ni—Al—O) au fost înregistrate în regim de înregistrare în pași, pentru o mai bună precizie statistică.

Rezultate și discuții

Informațiile cele mai interesante care au putut fi obținute din spectrele în IR se referă la faza aluminei care se formează în urma tratamentului termic, la prezența unor compuși ai nichelului și a unor anioni reziduali. În figura 1 sînt redate, spre exemplificare, spectrele IR între 2 000 și 400 cm^{-1} ale unor probe obținute prin amestecare mecanică a NiO și Al_2O_3,

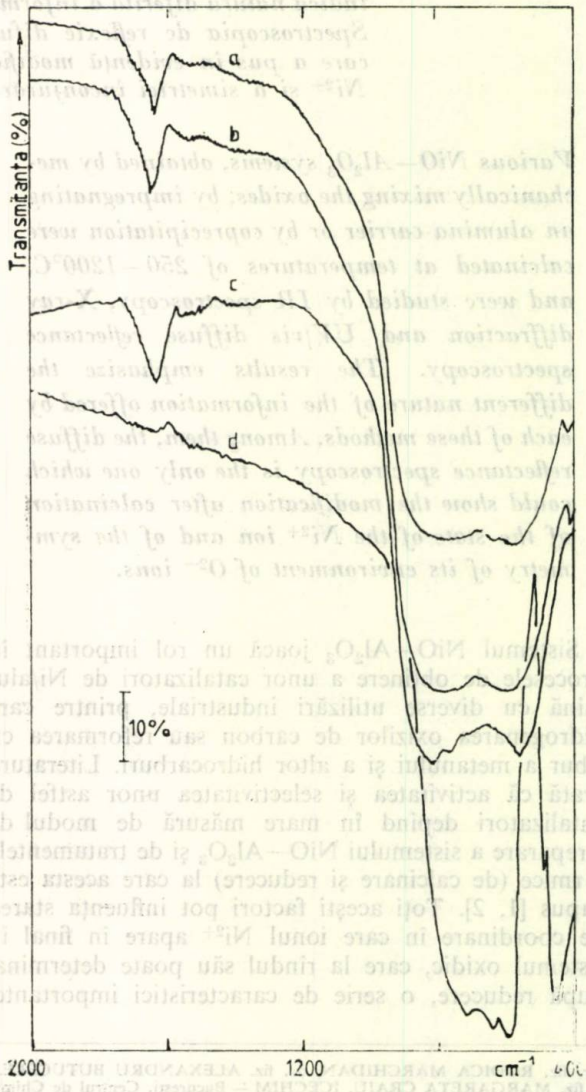


Fig. 1. Spectrele în IR ale unor sisteme $NiO-Al_2O_3$ preparate prin amestecare mecanică, calcinate la 350 (*a*), 600 (*b*), 900 (*c*) și 1200°C (*d*).

cu un conținut de nichel de ~ 3% gr., după calcinare în aer la diferite temperaturi. Se constată că în regiunea spectrală redată nu apar decît banda caracteristică a apei, la ~1 630 cm^{-1}, și o absorbție puternică între 1 000 și 500 cm^{-1}, datorată vibrației diferitelor legături Al—O din alumină. Pe măsură ce temperatura de calcinare crește, banda datorată apei scade în intensitate, cum este de așteptat, pe cînd benzile datorate aluminei suferă o modificare a formei, care este rezultatul diferitelor tranziții de fază care au loc în suport. Astfel, pînă la 600°C, sînt prezente fazele γ- și χ-Al_2O_3, la 900°C, faza θ-Al_2O_3, iar la 1 200°C, faza α-Al_2O_3, faze care au fost identificate prin difracția razelor X. Sub banda largă și foarte intensă a aluminei se poate uneori observa o bandă separată la ~460 cm^{-1}, care poate fi atribuită vibrației de întindere a legăturii Ni—O din oxizii de nichel sau din alți compuși ai nichelului. Banda care se conturează la ~720 cm^{-1} pe fondul benzilor intense ale α-Al_2O_3 în spectrul probei calcinate la 1 200°C se datorează, probabil, unui spinel format în sistem, pus în evidență și în difractogramele X. Așa cum s-a observat din spectrele unor probe cu concentrație crescătoare de nichel, intensitatea acestei benzi, ca și aceea a benzii de la 460 cm^{-1}, crește odată cu creșterea concentrației de nichel în amestecul mecanic de oxizi.

În cazul unor probe preparate prin alte procedee, în spectrele în IR mai pot fi puse în evidență și alte benzi decît cele menționate. Astfel, în spectrele sistemelor NiO—Al_2O_3 obținute prin impregnarea suportului cu soluție de $Ni(NO_3)_2$, cu un conținut similar de nichel, banda caracteristică anionului NO_3^- apare (la 1 385 cm^{-1}) chiar și după calcinare la temperaturi relativ înalte, de 450—500°C, probabil datorită duratei prea scurte de calcinare. Ca atare, în cazul probelor obținute prin impregnare, această bandă poate servi ca un indicator al eficienței procesului de descompunere a azotaților în cursul calcinării. În cazul probelor obținute prin coprecipitare, în care anionul NO_3^- poate apărea ca rezultat al înglobării în precipitat a NH_4NO_3, format în urma tratării cu NH_4HCO_3, prezența în spectru a benzii menționate poate servi ca indicator al unei spălări insuficiente a precipitatului; de asemenea, cu ajutorul spectrului în IR poate fi monitorizată și descompunerea altor anioni care pot apărea în sistem (CO_3^{2-} etc.).

Din cele de mai sus reiese că problema stării de coordinare în care se găsește ionul Ni^{2+} în sistemele NiO—Al_2O_3 nu poate fi elucidată în mod optim prin spectroscopie în IR, deoarece benzile caracteristice NiO, $NiAl_2O_4$ și altor specii oxidice conținînd Ni și Al, care se pot forma în sistem, apar de regulă într-o regiune spectrală în care predomină absorbția puternică a aluminei. Mai mult, chiar dacă benzile în IR corespunzătoare ar fi observabile, ele nu ar putea oferi prea multe informații asupra naturii compusului căruia i se datoresc, deoarece, de regulă, poziția lor este puțin sensibilă la modificarea stării electronice și înconjurării ionului Ni^{2+}.

Într-o situație oarecum asemănătoare se găsește și difracția de raze X, care detectează o fază cristalină numai atunci cînd ordinea la distanță este destul de bine formată (cînd configurațiile atomice locale formează o rețea suficient de extinsă și de perfectă).

În cazul probelor obținute prin amestecarea mecanică a oxizilor de Ni și Al, difractogramele indică formarea în suport a fazelor θ după calcinare la 900°C și α (la 1200°C). Formarea spinelului $NiAl_2O_4$ a fost caracterizată prin apariția liniilor sale (400), (511) și (440). Dintre acestea, linia (440) prezintă avantajul de a se distinge prin poziția sa de linia (402) învecinată, datorată aluminei θ, ceea ce permite evaluarea formării spinelului chiar începînd cu temperatura de 900°C (fig. 2). La temperatura de 600°C, difractogramele acestor probe indică numai prezența NiO masiv. Pentru o concentrație de nichel dată, cantitatea de spinel formată crește puternic la 1200°C, față de 900°C. În același timp, cantitatea de NiO masiv scade între 900 și 1200°C, ceea ce indică o creștere a interacțiunii NiO-suport la aceste temperaturi înalte. Raportul de micșorare este de circa 0,2.

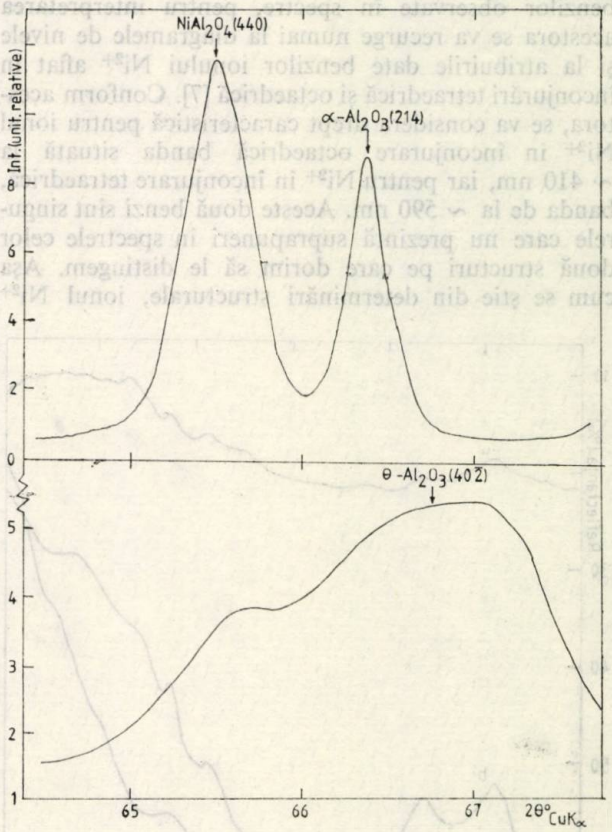


Fig. 2. Porțiuni ale difractogramelor X indicînd liniile caracteristice ale $NiAl_2O_4$, α-Al_2O_3 și θ-Al_2O_3 folosite pentru identificarea și aprecierea cantitativă a acestor compuși.

Creșterea temperaturii de calcinare este însoțită de o creștere ușoară a dimensiunii de cristalit pentru NiO masiv. Prin contrast, cristalizarea spinelului la 1200°C este mult mai evidentă decît la 900°C. La 900°C, dimensiunea mică a cristalitelor corespunde unei rețele cristaline incipiente, în formare, în timp ce la 1200°C rețeaua spinelului este pe deplin formată, pe lîngă faptul creșterii sale cantitative.

În cazul probelor preparate prin impregnare și calcinate la 250—900°C, nu s-a pus în evidență formarea sistematică de $NiAl_2O_4$, nichelul apărînd sub

formă de NiO, aflat într-o stare de dispersie foarte avansată. Același lucru s-a constatat și pentru probele obținute prin coprecipitare și calcinate între 250 și 700°C; nu s-au efectuat determinări pentru probe calcinate la temperaturi mai înalte.

Rezultate de natură cu totul diferită s-au obținut prin spectroscopie de reflexie difuză în UV/vizibil. Spectrele probelor preparate prin amestecare mecanică de oxizi, prin impregnare și prin coprecipitare, cu practic același conținut de nichel (circa 3%), sînt redate în figurile 3, 4 și, respectiv, 5, în fiecare caz pentru cîteva temperaturi de calcinare caracteristice comportării diferite la tratament termic a sistemelor obținute prin cele trei metode de preparare folosite.

Se observă că spectrele unor probe preparate prin metode diferite sau calcinate la temperaturi diferite se deosebesc mult între ele, reflectînd modificarea nivelelor electronice ale ionului Ni^{2+}, ca urmare a modificării înconjurării sale. Întrucît în literatură nu există încă date suficiente pentru atribuirea tuturor benzilor observate în spectre, pentru interpretarea acestora se va recurge numai la diagramele de nivele și la atribuirile date benzilor ionului Ni^{2+} aflat în înconjurări tetraedrică și octaedrică [7]. Conform acestora, se va considera drept caracteristică pentru ionul Ni^{2+} în înconjurare octaedrică banda situată la ~ 410 nm, iar pentru Ni^{2+} în înconjurare tetraedrică, banda de la ~ 590 nm. Aceste două benzi sînt singurele care nu prezintă suprapuneri în spectrele celor două structuri pe care dorim să le distingem. Așa cum se știe din determinări structurale, ionul Ni^{2+} ocupă în rețeaua NiO numai interstiții octaedrice, în timp ce la intrarea sa în rețeaua aluminei poate ocupa interstiții atît octaedrice, cît și tetraedrice. De aceea, în cele ce urmează se va considera apariția benzii de la 590 nm ca un indiciu al intrării ionului în rețea, fără să se facă, însă, o distincție în acest articol între formațiile care pot apărea ca urmare a acestei intrări (soluție solidă de NiO în Al_2O_3, diferite formații de suprafață, spineli $NiAl_2O_4$ cu diferite grade de inversie).

În cazul probelor preparate prin amestecare mecanică, prezența ionului Ni^{2+} aflat într-o învecinare octaedrică de ioni O^{2-}, proprie NiO masiv, este evidentă în spectrul probelor calcinate sub 600°C printr-un fond spectral ridicat în regiunea 800—350 nm, datorat culorii negre a oxidului de nichel, marcat de maxime slab conturate, dar totuși măsurabile la 715, 640, 455, 415 și 375 nm (fig. 3). Prezența benzii de la 415 nm dovedește prezența ionului Ni^{2+} aflat în înconjurare octaedrică. După calcinare la 900°C, fondul se reduce considerabil, datorită micșorării fracției de NiO masiv, punîndu-se astfel în evidență mai clar benzile de la 710, 640, 450, 415 și 375 nm, ceea ce atestă că în sistem continuă să existe nichel în înconjurare octaedrică; pe de altă parte, apare o nouă bandă la 595 nm, care, conform discuției anterioare, poate fi atribuită ionului Ni^{2+} aflat în înconjurare tetraedrică. Prin urmare, pentru amestecuri mecanice de oxizi calcinate la 900°C, prin spectroscopie de reflexie difuză se pune în evidență în mod clar

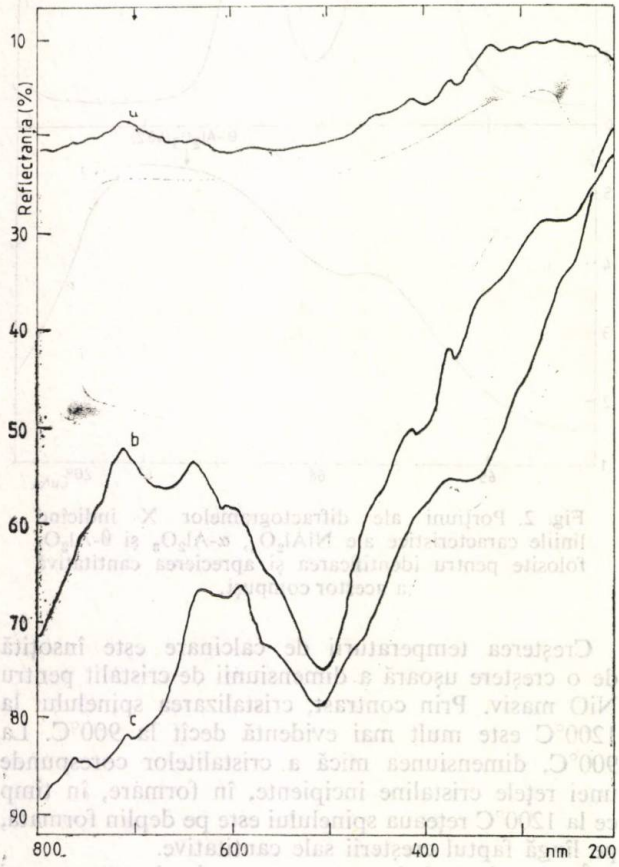


Fig. 3. Spectrele de reflexie difuză ale unor sisteme $NiO—Al_2O_3$ preparate prin amestecare mecanică, calcinate la 350—600 (*a*), 900 (*b*) și 1200°C (*c*).

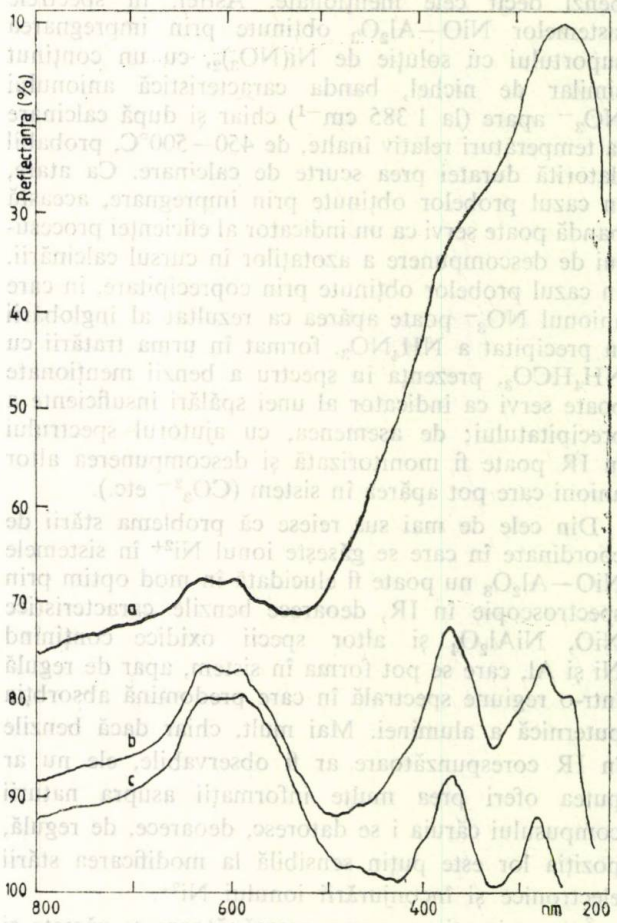


Fig. 4. Spectrele de reflexie difuză ale unor sisteme $NiO—Al_2O_3$ preparate prin impregnarea aluminei, calcinate la 250 (*a*), 600 (*b*) și 900°C (*c*).

începutul intrării nichelului în rețeaua aluminei; de menționat că difractograma X confirmă acest rezultat, semnalînd în acest caz prezența $NiAl_2O_4$ în formare. După calcinare la 1200°C, din spectru dispar practic complet benzile caracteristice ionului Ni^{2+} în NiO masiv, se intensifică banda de la 595 nm, caracteristică ionului Ni^{2+} aflat în înconjurare tetraedrică, și apar benzi noi la 765 și 480 nm. Aceste schimbări în spectrul electronic dovedesc modificarea stării ionului Ni^{2+} odată cu creșterea temperaturii de calcinare. Atribuirea exactă a tuturor benzilor din spectru va fi dată într-un articol ulterior din această serie.

Spectrele probelor preparate prin impregnare, calcinate la 250, 600 și 900°C (fig. 4), prezintă toate o bandă la 595 nm, ceea ce atestă intrarea ionului Ni^{2+} în rețeaua aluminei încă de la 250°C, la o temperatură mult mai coborîtă decît în cazul amestecurilor mecanice de oxizi. Rezultatul este cu atît mai semnificativ cu cît, așa cum s-a arătat, în cazul acestui sistem, nici prin spectroscopie în IR și nici prin difracția razelor X nu s-a obținut vreo indicație privind apariția unor formații structurale noi de nichel și aluminiu în acest sistem.

În cazul probelor obținute prin coprecipitare, spectrele (fig. 5) arată că, chiar după calcinare la o temperatură scăzută (350°C), în sistem apar ioni Ni^{2+} intrați în rețeaua aluminei (atestați prin prezența unei benzi la 590 nm), deși fondul relativ ridicat al spectrului indică și prezența NiO. După calcinare la temperaturi de peste 600°C, acest fond se reduce, iar benzile caracteristice ionului Ni^{2+} intrat în rețeaua aluminei se intensifică. Se pune astfel în evidență, în contrast cu probele obținute prin amestecare mecanică și similar cu probele obținute prin impregnare, o intrare progresivă a nichelului în rețeaua aluminei începînd cu temperaturi coborîte de calcinare, la care, evident, nu poate fi încă vorba de formarea compusului $NiAl_2O_4$.

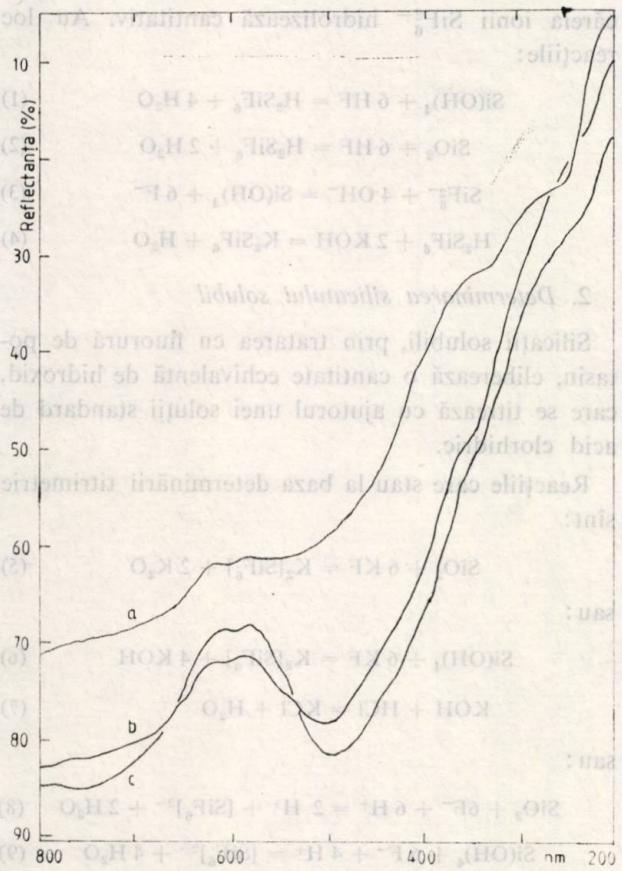


Fig. 5. Spectrele de reflexie difuză ale unor sisteme $NiO—Al_2O_3$ preparate prin coprecipitare, calcinate la 350 (*a*), 600 (*b*) și 900°C (*c*).

Concluzii

Prin utilizarea a trei metode de caracterizare — spectroscopia în IR, difracția de raze X și spectroscopia de reflexie difuză în UV/vizibil — s-au obținut rezultate de natură diferită asupra unor sisteme oxidice de tip $NiO—Al_2O_3$ preparate prin metode diferite și calcinate la temperaturi diferite. În timp ce primele două metode oferă informații utile asupra componenților sau fazelor existente sau formate în sistem (dacă acestea îndeplinesc anumite condiții de concentrație sau cristalinitate), cea de-a treia oferă informații prețioase asupra stării de coordinare a ionului Ni^{2+} și naturii înconjurării sale cu ioni O^{2-}. Această înconjurare poate fi cuprinsă între cea octaedrică (ca în NiO) și tetraedrică (ca în anumite formații locale cu nichel legat de suport, de exemplu compuși spinelici sau formații de suprafață); aceste două tipuri extreme de învecinări au putut fi puse în evidență prin prezența în spectrele UV/vizibil a unor benzi bine separate la 415 și, respectiv, 595 nm. Identificarea și precizarea acestor stări ale ionului Ni^{2+} în sistemele studiate sînt importante pentru optimizarea procesului de reducere a acestora în vederea obținerii unor catalizatori de Ni/alumină.

Bibliografie

1. LO JACONO, M., SCHIAVELLO, M. și CIMINO, A., J. Phys. Chem., **75**, 1971, p. 1 044.
2. SARIPOV, A. H., ISMAILOV, T. S., KALINEVICI, A. I. și TALIPOV, G. S., J. Obsch. Khim., **47**, 1977, p. 1 323.
3. TALIPOV, G. S., HAKIMOV, I. V., VOROBIOV, V. N., SAMIGOV, K. A. și SCEKOIAHIN, I. M., Kin. i Kat., **13**, 1972, p. 1 558.
4. VOROBIOV, V. N., NURSEUTOVA, T. E., MARTIROSOV, A. G. și TALIPOV, G. S., J. Obsch. Khim., **45**, 1975, p. 2 573.
5. VOROBIOV, V. N., Teor. i Exp. Khim., **17**, 1983, p. 63.
6. DZISKO, V. A., KARNAUHOV, A. P. și TARASOVA, D. V., „Fiziko-himiceskie osnovi sinteza okisnih katalizatorov", Nauka, Novosibirsk, 1978, p. 171.
7. BALLHAUSEN, C. J., „Introduction to Ligand Field Theory", McGraw-Hill, New York-Toronto-London, 1962, p. 261.
8. SARIPOV, A. H., SAIDOVA, M. F., KALINEVICI, A. I., ISMAILOV, T. S. și TALIPOV, G. S., J. Obsch. Khim., **48**, 1978, p. 24.
9. SARIPOV, A. H., KALINEVICI, A. I., ISMAILOV, T. S. și TALIPOV G. S., J. Obsch. Khim., **47**, 1977, p. 545.
10. DZISKO, V. A., NOSKOVA, S. P., BOCISOVA, M. S., BOLGOVA. V. D. și KARAKCIEV, L. G., Kin. i Kat., **15**, 1974, p. 751.

Intrat în redacție: 17.VI.1986

ALEXANDRU NACU
VIORICA DULMAN
DOINA BÎLBĂ
EUGEN DIACONESCU

Determinarea silicatului total și dizolvat în silicatul de sodiu în stare solidă și lichidă

C.Z.: 546.284

Au fost perfecționate metodele de determinare a silicatului total și dizolvat în silicatul de sodiu în stare solidă și lichidă. Aceste metode rezolvă problema determinării punctului final al titrării, prin utilizarea unui indicator mixt și a unui complexant adecvat, ceea ce conferă metodelor o reproductibilitate și exactitate ridicate.

The volumetric method for the determination of both total and soluble sodium silicate in solid and liquid sodium silicate has been improved. By using a mixed indicator and an adequate complexant, the problem of the evaluation of the equivalence point of the titration was solved. The reproductibility and the precision of the proposed methods have been verified on solid and liquid sodium silicate.

Были усовершенствованы методы определения общего и растворимого силиката в твердом и жидкообразном силикате натрия. Эти методы решают задачу определения конечной точки титрования использованием смешанного индикатора и подходящего комплексообразователя, что придает методам повышенную воспроизводимость и точность.

În literatura de specialitate, sînt descrise diverse metode de determinare a silicatului dizolvat și total: titrimetrice [1—8], gravimetrice [4, 9, 10] și instrumentale [4, 11—13], care se pot aplica în funcție de natura probelor de analizat cît și de conținutul silicatului.

Această lucrare are drept scop elaborarea și perfecționarea unor metode rapide de determinare a unor concentrații de siliciu din silicatul de sodiu în stare solidă sau lichidă. Variantele elaborate aduc o serie de perfecționări referitoare la utilizarea unui indicator mixt și la folosirea unui complexant corespunzător. Metodele au fost verificate pe silicatul de sodiu în stare solidă și aplicate la determinarea silicatului total și dizolvat din silicat de sodiu în stare lichidă.

Principiul metodelor

1. *Determinarea silicatului total*

Metoda se bazează pe transformarea SiO_2 la temperatura obișnuită în H_2SiF_6 sub acțiunea unui exces de HF. După neutralizarea excesului de HF, se titrează soluția fierbinte cu KOH, operație în urma căreia ionii SiF_6^{2-} hidrolizează cantitativ. Au loc reacțiile:

$$Si(OH)_4 + 6\,HF = H_2SiF_6 + 4\,H_2O \quad (1)$$

$$SiO_2 + 6\,HF = H_2SiF_6 + 2\,H_2O \quad (2)$$

$$SiF_6^{2-} + 4\,OH^- = Si(OH)_4 + 6\,F^- \quad (3)$$

$$H_2SiF_6 + 2\,KOH = K_2SiF_6 + H_2O \quad (4)$$

2. *Determinarea silicatului solubil*

Silicații solubili, prin tratarea cu fluorură de potasiu, eliberează o cantitate echivalentă de hidroxid, care se titrează cu ajutorul unei soluții standard de acid clorhidric.

Reacțiile care stau la baza determinării titrimetrie sînt:

$$SiO_2 + 6\,KF = K_2[SiF_6] + 2\,K_2O \quad (5)$$

sau:

$$Si(OH)_4 + 6\,KF = K_2[SiF_6] + 4\,KOH \quad (6)$$

$$KOH + HCl = KCl + H_2O \quad (7)$$

sau:

$$SiO_2 + 6F^- + 6\,H^+ = 2\,H^+ + [SiF_6]^{2-} + 2\,H_2O \quad (8)$$

$$Si(OH)_4 + 6\,F^- + 4\,H^+ = [SiF_6]^{2-} + 4\,H_2O \quad (9)$$

Reacțiile (5) și (6) au loc în mediu slab acid, cu formarea acidului fluorosilicic (reacțiile (8) și (9).

Dr. chim. ALEXANDRU NACU, dr. chim. VIORICA DULMAN și dr. chim. DOINA BÎLBĂ, Institutul Politehnic-Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Ing. chim. EUGEN DIACONESCU, Combinatul de Produse Sodice-Govora.

În soluții alcaline, $[SiF_6]^{2-}$ poate hidroliza cantitativ cu formarea acidului silicic:

$$F_2SiF_6 + 2\,KOH = K_2[SiF_6] + 2\,H_2O \quad (10)$$

$$K_2[SiF_6] + 4\,KOH = 6\,KF + Si(OH)_4 \quad (11)$$

Pe măsura consumării KOH la titrare, echilibrul reacției (6) va fi deplasat spre dreapta, vor apare noi cantități de KOH și punctul de echivalență se va estima cu greutate.

Variantele elaborate prin titrare directă sau indirectă au avut drept scop înlăturarea unor dificultăți legate de găsirea celor mai favorabile condiții de *p*H și tărie ionică a soluției pentru a obține o variație bruscă a *p*H-ului în jurul punctului de echivalență și posibilității alegerii unui indicator adecvat.

Varianta a: determinarea titrimetrică directă a silicatului solubil în prezența indicatorului mixt

Proba de analizat este neutralizată în prealabil cu acid clorhidric, în prezența unui indicator mixt (metodica determinărilor). Utilizarea acestui tip de indicator duce la îngustarea intervalului de viraj și la mărirea preciziei metodei.

Prin adăugarea fluorurii de potasiu, se formează hexafluorosilicatul de potasiu și se pune în libertate o cantitate echivalentă de hidroxid de potasiu, care se titrează cu o soluție standard de HCl.

Utilizarea unui amestec de KF și KCl are avantajul măririi efectului salin al soluției cu rezultate pozitive din punctul de vedere al titrării și realizării echilibrului în soluție. De asemenea, KF are avantajul că posedă o solubilitate mai mare decît NaF.

Varianta b: determinarea titrimetrică indirectă a silicatului solubil în prezența indicatorului mixt

Principiul metodei este același ca în varianta directă, însă hidroxidul de potasiu format se titrează indirect prin adăugarea unui exces de HCl, iar acesta se titrează cu ajutorul unei soluții de KOH.

Rezultate și discuții

Factorii care influențează titrarea

Exactitatea și precizia titrării pot fi influențate de următorii factori:

1. *Concentrația soluției de HCl*

Experimentele efectuate cu diferite concentrații de soluție de HCl au arătat că cea mai avantajoasă este utilizarea unei soluții de HCl 1N. La concentrații mai mici, punctul de echivalență se estimează cu o exactitate mai mică. La concentrații mai mari, estimarea punctului de echivalență se face mai precis, dar pot interveni erori la măsurarea volumului. Precizia titrării este ridicată mult în cazul unei soluții de HCl 1N; virajul indicatorului este net.

2. *Excesul de HCl adăugat*

Rezultatele experimentale au arătat că excesul de HCl adăugat este bine să prezinte o valoare aproximativ egală cu 1/2 din volumul de HCl necesar titrării SiO_2.

3. *Excesul de KF*

Uneori, este necesară o corecție suplimentară pentru NaF sau KF, deoarece acestea pot da o reacție slab alcalină ($K_{a\,HF} = 10^{-4}$). Corecția se face printr-o titrare directă a 10 ml soluție KCl—KF cu HCl 1N standard. Corecția de volum este foarte mică și intră în limitele erorii de titrare (0,02 ml).

4. *Volumul soluției*

Cu cît volumul soluției în care se face titrarea este mai mic, cu atît virajul indicatorului este mai net.

La determinarea silicaților cristalini solubili, se recomandă ca titrarea să se facă fără o diluare prealabilă a probei.

Atunci cînd proba trebuie solubilizată, aceasta se va aduce în soluție, cu un volum cît mai mic de apă, iar pentru analiză se va lua un volum cît mai mic (maxim 10 ml).

Metodica determinărilor

1. *Determinarea silicatului total*

Reactivi

— indicator: amestec de albastru de brom timol (0,2%) și fenolftaleină (0,1%) în alcool etilic;
— soluție NaOH 3N standardizată;
— KF solid;
— apă distilată fierbinte, liberă de CO_2.

Se cîntărește o probă de circa 10 g silicat de sodiu în stare solidă (*m*) și se aduce cantitativ într-un balon cotat de 250 ml (*V*). Din această soluție, se trec maximum 20 ml (V_1) într-un vas de material plastic de aproximativ 500 ml și se adaugă apă distilată, astfel ca volumul să nu depășească 30 ml. Se adaugă 1,5 ml HF 48% (g/g), se amestecă și după 1 min se introduc 3 g KF solid, amestecînd proba pînă la solubilizare. Se adaugă 5—6 picături indicator și dacă soluția nu devine galbenă se adaugă și cîteva picături de HCl concentrat. Se adaugă în picătură NaOH 3N pînă cînd culoarea galbenă se modifică în albastră-verzuie. Se adaugă 200 ml apă distilată fierbinte liberă de CO_2. Se titrează cu NaOH 3N sub agitare magnetică (agitatorul magnetic acoperit cu material plastic sau teflon) pînă la trecerea culorii

în albastru intens (V_2). Virajul este net. Din datele experimentale se poate calcula:

$$\% SiO_2 = \frac{0{,}045 \cdot V_2 \cdot V \cdot 100}{V_1 \cdot m}$$

0,045 este factorul de transformare (1 ml NaOH 3N corespunde la 0,045 g SiO_2).

Metoda a fost aplicată la analiza silicatului de sodiu în stare lichidă şi verificată pe silicatul de sodiu în stare solidă $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$. Rezultatele obţinute sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

DETERMINAREA SILICATULUI TOTAL DIN SILICATUL DE SODIU ÎN STARE SOLIDĂ ŞI LICHIDĂ

Nr. crt.	$Na_2SiO \cdot 9\ H_2O$ (conţinut maxim 21,1% SiO_2), g	% SiO_2 găsit	Silicat de sodiu, în stare lichidă, g	% SiO_2 găsit
1	1,00	21,60	0,8802	32,37
2	1,00	21,70	0,8802	32,37
3	1,00	21,70	0,8802	32,10
4	1,00	21,70	0,8802	32,10
5	1,00	22,05	0,8802	32,37

2. *Determinarea silicatului solubil*

Reactivi

Varianta a

— soluţie HCl standardizată (1N);

— soluţie KF—KCl: 40 g KF şi 80 g KCl se dizolvă în 500 ml apă distilată şi se păstrează într-un vas de material plastic;

— indicator mixt format din 3 părţi soluţie alcoolică de verde de bromcrezol 0,1% şi o parte roşu de metil soluţie alcoolică 0,2%.

Pentru prepararea soluţiei de silicat, se procedează la fel ca la determinarea silicatului total. Dacă soluţia nu este omogenă, se ia un volum de soluţie şi se centrifughează 15 min la 300 rot/min. Din soluţia limpede, se iau 20 ml (V_1) care se trec într-un vas conic de 250 ml. Se adaugă 5—6 picături indicator mixt şi se titrează cu acid clorhidric 1N pînă la virajul indicatorului de la verde la roşu vişiniu. Se notează volumul de acid clorhidric consumat (V_2).

În continuare, se adaugă 10 ml soluţie KF—KCl sau substanţă solidă (1g KF + 2g KCl) şi se agită pentru omogenizare; soluţia revine la culoarea albastră datorită eliberării hidroxidului de sodiu. Se titrează, în continuare, cu soluţia de HCl, pînă la culoarea roşie, care rămîne stabilă în timp. Se notează volumul de acid clorhidric (V_3).

Din datele experimentale se poate calcula:

$$\% Na_2O = \frac{0{,}031 \cdot V_2 \cdot V}{V_1 \cdot m} \cdot 100$$

$$\% SiO_2 = \frac{0{,}015\,(V_3 - V_2)V}{V_1 \cdot m} \cdot 100$$

0,031 = g Na_2O, care corespund la 1 ml HCl 1N;
0,015 = g SiO_2, care corespund la 1 ml HCl 1N.

Pentru *varianta b*, sînt necesari toţi reactivi menţionaţi la varianta *a* şi soluţie standardizată de NaOH 1N.

Se procedează în mod similar ca la varianta *a*, iar după obţinerea culorii roşii se mai adaugă un exces de HCl 1N (3—7 ml) notînd cu V_4 volumul total de HCl 1N adăugat. Excesul de acid clorhidric se titrează cu o soluţie standardizată de hidroxid de sodiu pînă la schimbarea culorii de la roşu la albastru. Se notează volumul de hidroxid de sodiu consumat cu V_5.

Se poate calcula:

$$\% SiO_2 = \frac{0{,}015\,(V_4 - V_5) \cdot f \cdot V}{V_1 \cdot m} \cdot 100$$

f = factorul de transformare obţinut din raportul normalităţii soluţiei de NaOH şi HCl $\left(f = \frac{n\,NaOH}{n\,HCl}\right)$.

În condiţiile optime stabilite, s-au făcut determinări ale silicatului solubil în silicatul de sodiu în stare solidă (tabelul 2) şi lichidă (tabelul 3).

Tabelul 2

DETERMINAREA SILICATULUI SOLUBIL DIN SILICATUL DE SODIU ÎN STARE SOLIDĂ $Na_2SiO_3 \cdot 9\ H_2O$ (CONŢINUT MAXIM 21,1% SiO_2)

Nr. probă	Varianta *a*, % SiO_2	Varianta *b*, % SiO_2	Prelucrarea statistică a datelor
1	20,25	21,45	*varianta a*
2	21,10	21,75	% SiO_2 = 20,04
3	20,25	21,30	$n = 10$; $P = 95\%$; $t = 2{,}2$
4	19,65	21,75	$s = 0{,}24$; $S_m = 0{,}075$
5	20,40	21,90	$SiO_2\% = 20{,}04 \pm 0{,}54$ sau
6	21,10	21,75	$SiO_2\% = 20{,}04 \pm 0{,}17$
7	20,10	21,30	
8	20,25	21,45	*varianta b*
9	19,50	21,40	% SiO_2 = 21,53
10	19,80	21,40	$n = 10$; $P = 95\%$; $t = 2{,}2$
			$s = 0{,}26$; $S_m = 0{,}0185$
			$SiO_2\% = 21{,}53 \pm 0{,}56$ sau
			$SiO_2\% = 21{,}53 \pm 0{,}18$

Tabelul 3

DETERMINAREA SILICATULUI SOLUBIL DIN SILICATUL DE SODIU ÎN STARE LICHIDĂ

Nr. probă	Varianta *a*, % SiO_2	Varianta *b*, % SiO_2	Prelucrarea statistică a datelor
1	29,70	31,05	*varianta a*
2	30,15	30,70	% SiO_2 = 30,20
3	30,45	30,60	$n = 10$; $P = 95\%$; $t = 2{,}2$
4	30,30	31,00	$s = 0{,}252$; $S_m = 0{,}079$
5	29,05	30,25	$SiO_2 = 30{,}20 \pm 0{,}054$ sau
6	30,15	30,90	$SiO_2\% = 30{,}20 \pm 0{,}13216$
7	30,45	30,80	
8	30,30	30,85	*varianta b*
9	30,30	30,80	% SiO_2 = 30,60
10	30,40	30,70	$n = 10$; $P = 95\%$; $t = 2{,}2$
			$s = 0{,}237$; $S_m = 0{,}075$
			$SiO_2\% = 30{,}70 \pm 0{,}52$ sau
			$SiO_2\% = 30{,}70 \pm 0{,}165$

Tabelul 4

DETERMINAREA SILICATULUI TOTAL ŞI SOLUBIL ÎN SILICATUL DE SODIU ÎN STARE LICHIDĂ

Nr. det.	% SiO_2 total, HF + KF varianta *a*	% SiO_2 solubil KF + KCl varianta *b*	Prelucrarea statistică a datelor
1	31,93	29,80	SiO_2 *total*
2	32,19	29,80	% SiO_2 = 32,33
3	32,20	29,59	$n = 10$; $P = 95\%$; $t = 2,26$
4	32,52	29,59	$s = 0,37$; $S_m = 0,116$
5	32,20	29,82	$SiO_2\% = 32,22 \pm 0,25$
6	32,20	29,60	SiO_2 *solubil, varianta b*
7	32,70	29,60	% SiO_2 = 29,68
8	32,60	29,80	$n = 10$; $P = 95\%$; $t = 2,26$
9	32,60	29,60	$s = 0,1643$; $S_m = 0,051$
10	32,20	29,60	$SiO_2\% = 29,68 \pm 0,1152$

Rezultatele comparative ale aplicării metodelor de determinare a silicatului total şi solubil pe un silicat de sodiu în stare lichidă care nu a fost în prealabil centrifugat sînt prezentate în tabelul 4.

Se remarcă faptul că metodele prezintă o reproductibilitate corespunzătoare în cazul variantei *b*.

Concluzii

A fost perfecţionată o metodă de determinare a silicatului total, verificată pe silicat de sodiu în stare solidă şi aplicată la silicatul de sodiu în stare lichidă

Au fost elaborate două variante titrimetrice (metoda directă şi indirectă) de determinare a silicatului de sodiu în stare solidă şi lichidă. Aceste variante rezolvă problema determinării punctului final al titrării prin utilizarea unui indicator mixt şi a unui complexant adecvat, ceea ce conferă metodelor o reproductibilitate şi exactitate ridicate.

Bibliografie

1. KOLTHOFF, I. M. şi ELVING, P. J., Treatise on Analytical Chemistry' II, 2, Wiley, New York, 1962.
2. BENNETT, H. şi REED, R. A., Chemical Methods of Silicate Analysis, Academic Press, New York, 1971.
3. ILER, R. K. The Chemistry of Silica, 1, Wiley and Sons, New York, 1979.
4. KODAMA, K. Quantitative Inorganic Analysis, Wiley and Sons, London, 1963.
5. KONIG, H. Z. Anal. Chem., 196, 1963, p. 401.
6. THOMSEN, S. M., Anal. Chem., 23, 1951, p. 973.
7. ACKERMAN, S. şi LANGE, J., Talanta, 17, 1970, p. 693.
8. * * * Silicat de sodiu soluţie, STAS nr. 2902—75.
9. ARMAND, M. şi BERTHOUX, J., Anal. Chim. Acta, 8, 1953, p. 510.
10. MILLER, C. C. şi CHALMERS, R. A., Analyst, 78, 1953, p. 24.
11. KAZ'MIN, P. G., DOROKHOVA, E. N. şi ALIMARIN, I. P., Talanta, 28, 1981, p. 7.
12. LYTHGOE, G. J., Analyst (London), 106, 1981, p. 743.
13. IVER, C.S.P., VALENTA, P. şi NUERNBERG, H. W., Anal. Lett, 14, 1981, p. 921.

Intrat în redacţie: 26. V. 1985

brevete

PREPARAT MEDICAMENTOS CU EFECT HEPATOPROTECTOR

Brevet R.S.R. nr. 88868

Preparatul conform invenţiei lărgeşte gama produselor cu acţiune hepatoprotectoare cu utilizări în tratamentul hepatitei cronice şi acute, cirozei hepatice, prevenirea hiperanemiei.

Este constituit din 1—10 părţi lactat, mandelat sau benzilat de colină, 1,5—3 părţi acid aspartic sau 2—3,5 părţi DL aspartat de sodiu, 1,5—2,5 g piridoxină, HCl, cu sau fără 0—20 părţi extract uscat de propolis şi excipienţi în sine cunoscuţi pentru condiţionare, pînă la 100 părţi. Părţile sînt exprimate în greutate.

Preparatul conform invenţiei prezintă următoarele avantaje:

— se obţine printr-un procedeu simplu şi uşor de realizat din ingrediente accesibile, cu consumuri minime de energie;

— este bine suportat de organism, neprezentînd efecte secundare;

— prezintă efecte terapeutice imediate şi stabile în timp.

Dosar nr. 112267
Data înregistrării: 05.10.83
Data publicării: 28.02.86
Int. Cl³: A61K31/14

Titular: Întreprinderea de Medicamente „Terapia", Cluj-Napoca.

PROCEDEU DE OBŢINERE A 1-NAFTIL-N-METILCARBAMATULUI

Brevet R.S.R. Nr. 86791

Prin acest procedeu în primă fază se obţine intermediarul 1-naftilclorformiatul din 1-naftol şi fosgen, în prezenţă de amine terţiare, cu acceptori de acizi şi tratarea cu metilamină. Pentru mărirea randamentului de reacţie, 1-naftolul se macină la o mărime a particulelor sub 1 mm, raportul molar 1-naftol: fosgen: amină terţiară fiind cuprins între 1:1:1 şi 1:1,2:1,2. Reacţia are loc în prezenţa unui amestec constituit din toluen, xilen sau clorbenzen, cu benzină de extracţie, raportul procentual dintre cei doi componenţi ai amestecului fiind cuprins între 0,1—99,9% şi 99,9—0,1%, temperatura de reacţie fiind de 22—95°C. Raportul molar dintre cei doi reactanţi ai fazei a doua, respectiv 1-naftilcloroformiatul şi metilamina este cuprins între 1:2 pînă la 1:2,1, temperatura de reacţie în faza a doua fiind de 0—25°C.

Invenţia are avantajul că permite obţinerea 1-naftil N-metilcarbamatului, substanţă cu proprietăţi insecticide, la un randament global de 93—95%.

Dosar nr. 111446
Data înregistrării: 29.06.83
Data publicării: 30.04.85
Int. Cl³: Co7Cl25/06

Solicitant: Institutul de Cercetări pentru Pesticide, Bucureşti
Titular: Combinatul Chimic, Rîmnicu-Vîlcea.

ROMANIȚA DOBRE
CORNELIU CĂTĂLIN GEORGESCU

Combaterea depunerilor și a efectului corosiv prin metode chimice la exploatările geotermale*

C.Z.: 620,197:551.44

Se studiază cinci tipuri de protecții anticorosive pe bază de amestecuri de rășini epoxidice bi și tricomponente și amine alifatice ciclice. Probele metalice din STAS 500/2-80 OL 37.1 au fost supuse efectului corosiv al apelor geotermale exploatate în Cîmpia de Vest a țării noastre. Testarea s-a efectuat în condiții dinamice și statice. Evaluarea efectului de protecție s-a făcut prin metoda gravimetrică. Se propune realizarea unei instalații de pretratare a apei geotermale în vederea diminuării efectului ei puternic corosiv.

The paper has in view the study of five different anticorrosion protection types based on epoxy resins mixtures with two or three components and on cyclic aliphatic amines. The metal samples of OL 37.1 (STAS 500/2-80) were corroded with geothermal waters from the Western Plain of our country. The tests were done under dynamic and static conditions. The protecting effect was studied by the gravimetric method. In the end, the paper presents the creation of a facility for the geothermal water pretreatment for the reduction of its highly corroding effect.

Работа имеет целью изучение пяти типов антикоррозионной защиты на основе смесей двух и трехкомпонентных эпоксидных смол и алифатических циклических аминов. Металлические образцы из OL 37.I (CTAC 500/2-80) подвергались коррозионному эффекту геотермальных вод, добывающихся на Западной Равнине нашей страны. Испытание проводилось в динамических и статических условиях. Оценка защитного эффекта сделана гравиметрическим методом. В конце работы делается предложение по реализации установки предварительной обработки геотермальной воды с целью уменьшения ее сильного коррозионного действия.

În lucrare autorii încearcă găsirea unor metode de protecție anticorosivă a metalului din care este fabricată țeava prin care circulă apa geotermală.

În lucrări anterioare s-a încercat găsirea unor metode privind protecția anticorosivă a conductelor metalice prin care circulă apa geotermală utilizată ca agent termic în două ferme din țară. Întreaga metodologie de lucru a acestor lucrări s-a bazat pe introducerea în apa geotermală a unei substanțe cu proprietăți anticorosive și antidepunătoare, care să împiedice distrugerea traseelor metalice prin care circulă apa geotermală.

Substanțele utilizate ca agenți anticorosivi în prezenta lucrare au fost înglobate în șase rețete de protecție fiind în totalitate de producție internă.

* Lucrare susținută la Sesiunea de comunicări a Institutului de Construcții București, 1984.

Dr. ing. ROMANIȚA DOBRE și ing. CORNELIU CĂTĂLIN GEORGESCU, Institutul de Construcții — București. Facultatea de Căi Ferate Drumuri și Poduri.

I. Date experimentale

1. *Caracteristicile apelor geotermale și ale rețetelor folosite pentru protecția anticorosivă*

Apele geotermale folosite drept agent termic au caracteristicile indicate în tabelul 1.

Tabelul 1

CARACTERISTICILE SONDELOR FURNIZOARE DE APĂ GEOTERMALĂ

Numărul sondei	Debit, l/s	Presiunea capului de erupție, atm	Temperatură, °C	Nivel hidrostatic, mm
529	12	8	118	—90
4 156	8	4,5	118	—115

Analiza apei de zăcământ efectuată la două date diferite, respectiv în anii 1976 și 1977, pune în evidență faptul că compoziția acestor ape nu este constantă, așa cum rezultă din tabelul 2. Din datele prezentate se observă că în anul 1977 apa geotermală

Tabelul 2

COMPOZIŢIA APELOR GEOTERMALE EXPLOATATE LA DOUĂ DATE DIFERITE

Anul efectuării analizei	Compoziţia, mg/l									
	SiO_2	reziduu fix	Na^+	Ca^{+2}	Mg^{+2}	Cl^-	SO_4^{-2}	HCO_3^-	$Fe_2O_3+Al_2O_3$	mineralizaţie
1976	—	—	5128,10	194,54	47,22	7100,00	112,34	2074,00	22,00	14678,20
1977	145,00	12479,00	4739,40	147,20	17,69	6567,50	109,05	1671,40	56,00	13308,20

prelevată de la sondă, de la adîncimea de 400 m, are un conţinut mai mic de săruri faţă de cea prelevată în 1976 deci, probabil, în timp, datorită depunerilor naturale, se poate ca acest conţinut de săruri să fie în continuă scădere. Pe baza analizelor obţinute în anul 1977 s-a stabilit o compoziţie ipotetică a acestor ape geotermale, compoziţie care este prezentată în tabelul 3.

Tabelul 3

COMPOZIŢIA APELOR GEOTERMALE DE LA EXPLOATĂRILE DIN ZONA BORŞ ÎN PERIOADA 1976—1977

Componentul	Valoarea, mg/l
$Ca(HCO_3)_2$	594,83
$Mg(HCO_3)_2$	106,08
$NaHCO_3$	1 562,40
Na_2SO_4	161,17
NaCl	10 826,70

Din datele analitice obţinute în 1983, rezultă compoziţia înscrisă în tabelul 4 pentru apele geotermale folosite ca agent termic.

Tabelul 4

CARACTERISTICILE APELOR GEOTERMALE DE LA EXPLOATĂRILE DIN ZONA BORŞ ÎN ANUL 1983

Caracteristici şi componenţi	Valoare
*p*H	6,5—7,3
Suspensii totale, mg/l	16,5
Reziduu fix, mg/l	11 846
NO_3^{-2}, mg/l	40,8
Alcalinitate, mg/l	28,42
Fe^{+2}, mg/l	0,961
Cloruri, mg/l	6 250
SO_4^{-2}, mg/l	110,3
Ca^{+2}, mg/l	109,4
Mg^{+2}, mg/l	20,8
HCO_3^-	1 658,0
Duritate totală, mg/l	24,68
Na^+	4 530

Substanţele utilizate ca materiale de protecţie anticorosivă sînt în totalitate de provenienţă indigenă. Cu aceste substanţe s-au realizat şase reţete, prezentate în tabelul 5. Caracteristicile materiilor prime utilizate sînt indicate de furnizori [1, 2] sau sînt date în literatura de specialitate [3, 4 şi 7].

Tabelul 5

COMPOZIŢIA REŢETELOR UTILIZATE PENTRU REALIZAREA PROTECŢIEI ANTICOROSIVE A MATERIALULUI METALIC EXPLOATAT ÎN MEDIUL COROSIV REPREZENTAT DE APELE GEOTERMALE

Reţeta	Material peliculogen					
	Alorex SA	Silurex SA	Silurex MS 202	Metiletilcetonă (MEC)	Trietilentetraamină (TETA)	Diciclohexilamină (DCHA)
I	+	—	—	+	+	—
II	+	—	—	—	—	—
III	—	+	—	+	+	—
IV	—	+	—	—	—	+
V	—	—	+	+	+	—
VI	—	—	+	—	—	+

2. *Pregătirea probelor metalice*

Probele metalice folosite sînt din OL 37.1. STAS 500/2—80 [6] şi au avut dimensiunile de 50×50×2 mm. Acestea au fost introduse prin imersare, în condiţii statice într-un vas închis cu nivel controlat de lichid, umplut cu apă geotermală.

Un al doilea rînd de probe, cu dimensiunile 25×50×2 mm, au fost introduse direct în una din conductele prin care circulă apa geotermală în seră, deci încercările au fost efectuate în condiţii dinamice. Realizarea încercărilor în condiţii statice şi dinamice a permis să se poată vedea modul în care viteza de curgere a fluidului influenţează asupra distrugerilor corosive ale materialului metalic.

Înainte de a fi peliculizate, probele au fost prelucrate după o tehnologie proprie. În acest sens, probele metalice au fost lustruite prin sablare şi şlefuire, apoi au fost degresate, prin imersare în benzen 24 h şi apoi a fost îndepărtat stratul superficial de oxizi, prin spălare cu o soluţie de HCl 2N. În continuare, s-a îndepărtat soluţia de HCl prin spălare cu jet de apă sub presiune, pînă la obţinerea unui *p*H neutru în baia de spălare. După executarea acestor operaţii, probele au fost calcinate pînă la greutate constantă, după care au fost supuse operaţiei de peliculizare.

Protecţia probelor metalice s-a făcut fie prin pensulare, fie prin imersare, în funcţie de viscozitatea produsului folosit pentru peliculizare. Probele metalice peliculizate cu substanţele cuprinse în reţetele prezentate în tabelul 5 au fost fie imersate în condiţii statice în apă geotermală, fie au fost introduse direct în instalaţie, deci încercate în condiţii dinamice.

3. *Metode de investigare a capacității de protecție a substanțelor utilizate ca agenți anticorosivi pentru materialele metalice*

Determinările privind gradul de protecție pe care îl conferă substanțele utilizate au fost efectuate în conformitate cu datele de literatură [5]. În acest sens s-a determinat indicele gravimetric care se definește a fi pierderea de masă a epruvetelor în urma îndepărtării produșilor de coroziune, valori raportate la unitatea de timp și suprafață și care se exprimă prin relația:

$$V^{+-}_{\text{coroziune}} = \frac{m_{\text{coroziune}}}{S\tau}$$

în care:

$V^{+-}_{\text{coroziune}}$ este indicele gravimetric pozitiv sau negativ, g/m²h;
$m_{\text{coroziune}}$ — pierderea sau creșterea de masă realizată prin coroziune, g;
S — aria suprafeței corodate, m²;
τ — timpul de coroziune, zile.

Pierderea de masă prin coroziune se calculează cu relația:

$$m_{\text{coroziune}} = m_i - m_f$$

în care:

m_i este masa inițială a probei;
m_f — masa finală a probei.

Creșterea de masă datorată adaosului produșilor de coroziune se calculează cu relația:

$$m_{\text{coroziune}} = m_f - m_i$$

Se mai calculează un indice de pătrundere utilizînd relația:

$$p = \frac{V^{+-}_{\text{coroziune}} \cdot 8{,}76}{1000\ \rho}$$

în care:

p este indicele de pătrundere, mm/an;
ρ — densitatea metalului exprimată, g/cm³, care pentru metale grele se consideră 7,5 g/cm³.

Substanțele considerate se pot aprecia din punctul de vedere al gradului de rezistență pe care îl conferă unui material, în funcție de nota de apreciere.

Datele experimentale obținute pentru pierderea în greutate a probelor testate în condiții statice sînt prezentate în figura 1.

Pierderile în greutate ale probelor testate în condiții dinamice sînt prezentate în figura 2, iar penetrația pentru probele metalice încercate în condiții statice este prezentată în figura 3.

În cazul în care probele metalice sînt testate în condiții dinamice, valorile de penetrație sînt indicate în figura 4.

Valoarea notelor acordate în conformitate cu STAS-ul care reglementează aprecierea proprietăților de protecție ale substanțelor [5] se găsește în figura 5.

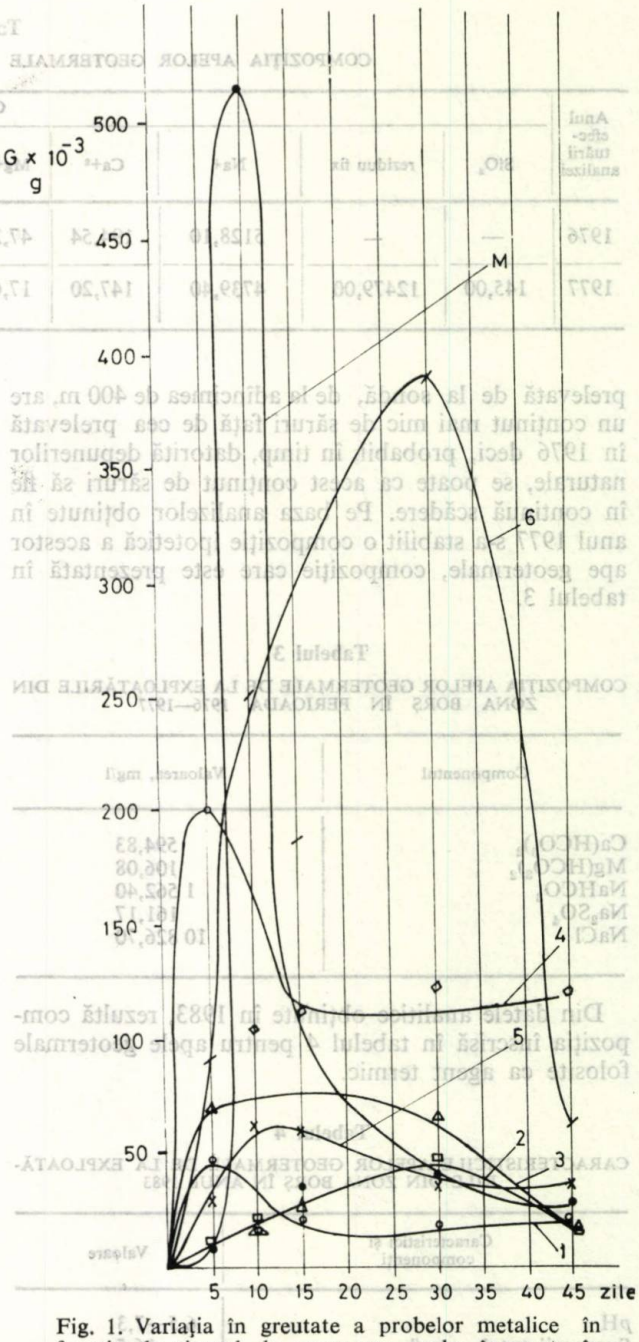


Fig. 1. Variația în greutate a probelor metalice în funcție de timpul de expunere; probe încercate în condiții statice.

II. Prezentarea rezultatelor

Din datele de variație în greutate pentru probele expuse în condiții statice cuprinse în figura 1 se pot desprinde următoarele:

— toate rețetele testate indică o variație în greutate inferioară celei a martorului, cu excepția rețetelor 4 și 6, care după 15 zile de testare au o variație în greutate superioară martorului;

— rețetele 1, 2, 3 și 5 asigură la intervale de timp de expunere o variație în greutate inferioară martorului;

— în general, rețetele care au în structura lor Silurex S.A. și Silurex M.S. 202, în prezență de diciclohexilamină, conduc la apariția unor variații în greutate superioare celorlalte rețete de pelicularizare;

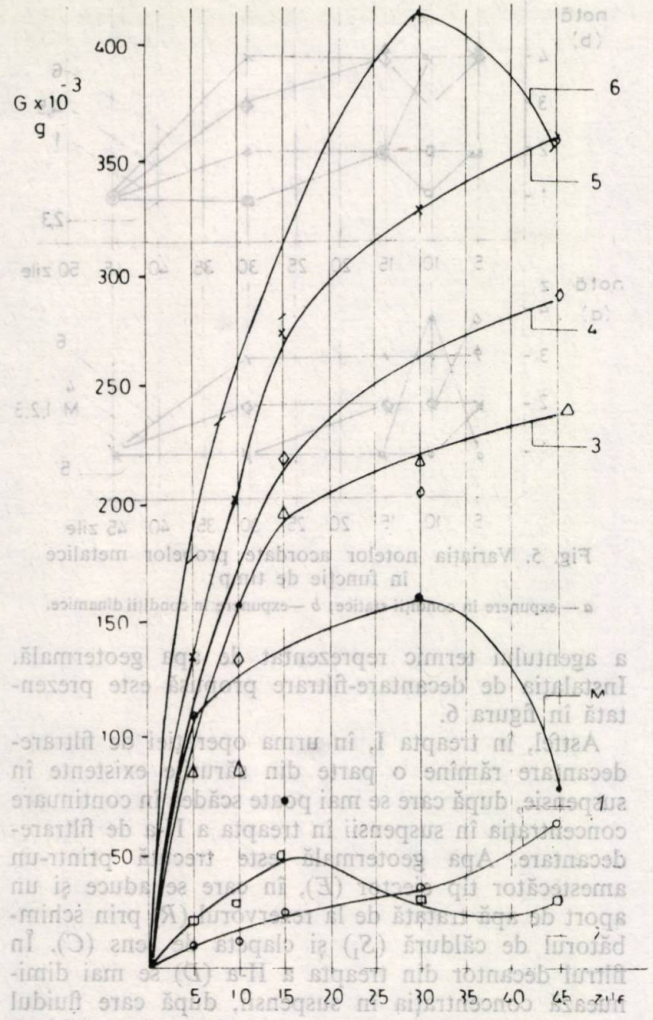


Fig. 2. Variația în greutate a probelor metalice în funcție de timpul de expunere; probe încercate în condiții dinamice.

— variația în greutate a probelor metalice înregistrează un maxim pentru intervalul de timp de 5—15 zile, după care prezintă o scădere.

Pentru probele expuse în condiții dinamice datele sînt prezentate în figura 2. Din acestea se pot desprinde următoarele:

— variația în greutate a probelor peliculizate este superioară celei a martorilor pentru substanțele cuprinse în rețetele 3, 4, 5 și 6.

— variația în greutate a probelor peliculizate este inferioară celei a martorilor pentru substanțele cuprinse în rețetele 1 și 2, deci cele cu Alorex SA utilizat ca atare sau cu adaos de diciclohexilamină;

— variația în greutate, în general, crește cu creșterea intervalului de timp.

Valorile penetrației p urmăresc aceeași dependență în timp ca și variația în greutate discutată pentru probele metalice expuse în condiții statice și dinamice.

În ceea ce privește gradul de rezistență, exprimat prin nota acordată în conformitate cu prevederile STAS 6976-64, se observă următoarele:

— toate rețetele testate indică faptul că materialele folosite au asigurat o rezistență suficient de mare pentru metalul care a fost peliculizat (nu există notă sub 4);

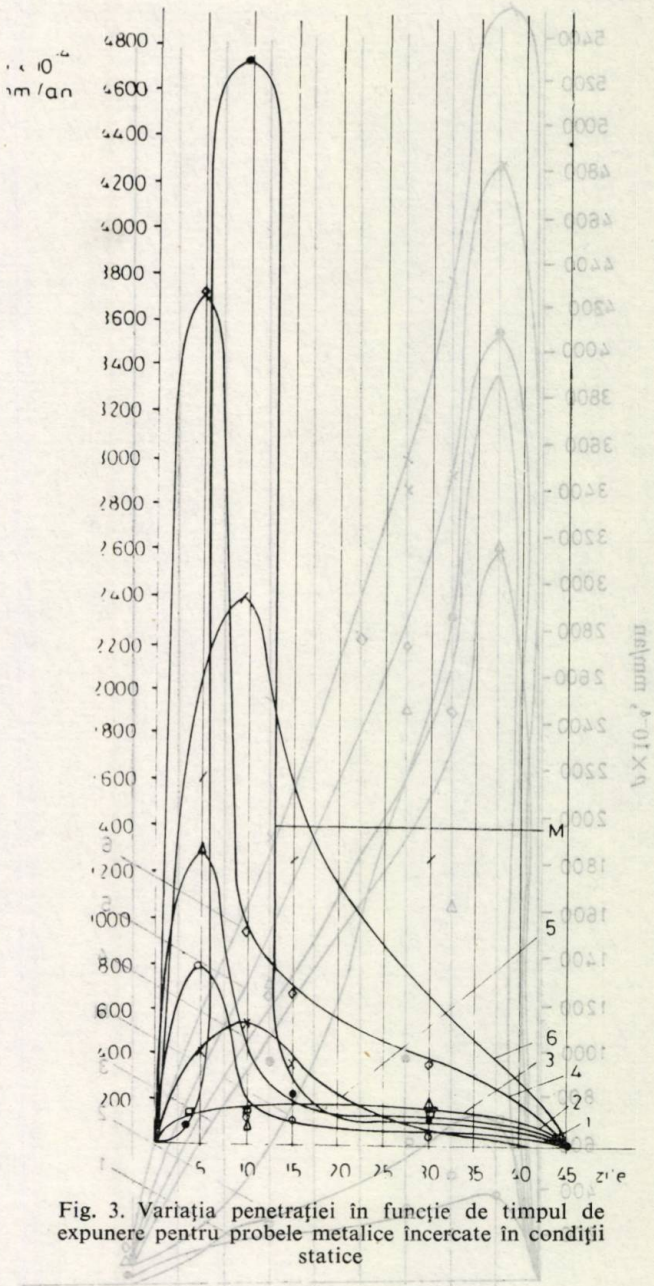


Fig. 3. Variația penetrației în funcție de timpul de expunere pentru probele metalice încercate în condiții statice

— rețetele 1 și 2 asigură cel mai mare grad de rezistență pentru probele expuse în condiții statice și în condiții dinamice;

— cu creșterea intervalului de timp, materialele care erau oarecum rezistente, dar utilizabile datorită pasivării metalului prin protecție anticorosivă, se comportă ca niște materiale stabile, bine utilizabile (pentru toate rețetele) și chiar foarte stabile (rețetele 1 și 2);

— se observă că la intervalul de 45 de zile se obține cea mai mică valoare a notei, care indică cel mai ridicat grad de rezistență, deci la acest interval de timp se stabilește pasivarea maximă.

Analizînd situația concretă din serele încălzite cu apă geotermală, pentru remedierea efectelor corosive produse de apa geotermală, se propune o soluție potrivit căreia, pe lîngă efectuarea unui tratament anticorosiv al materialului metalic din instalație, să se efectueze și o filtrare-decantare în mai multe trepte

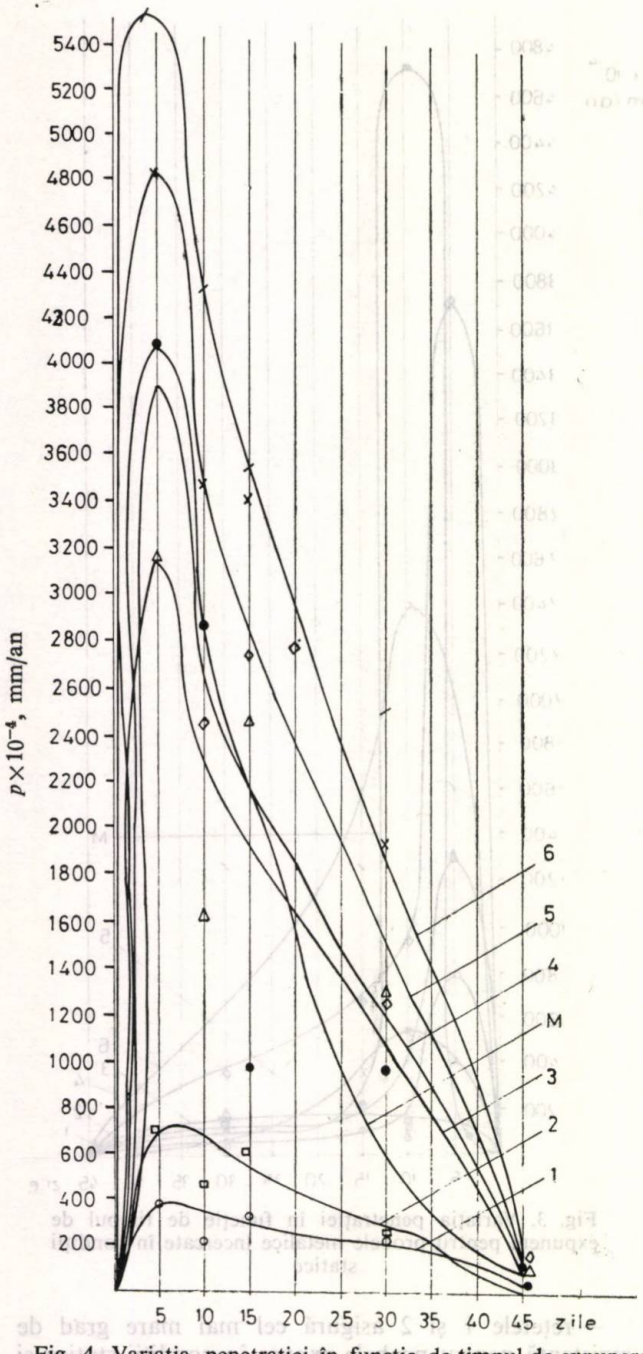


Fig. 4. Variația penetrației în funcție de timpul de expunere pentru probele metalice încercate în condiții dinamice.

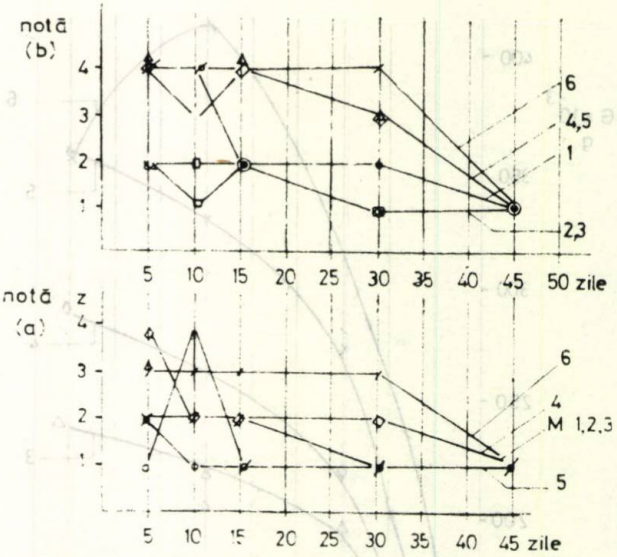


Fig. 5. Variația notelor acordate probelor metalice în funcție de timp:

a — expunere în condiții statice; *b* — expunere în condiții dinamice.

a agentului termic reprezentat de apa geotermală. Instalația de decantare-filtrare propusă este prezentată în figura 6.

Astfel, în treapta I, în urma operației de filtrare-decantare rămîne o parte din sărurile existente în suspensie, după care se mai poate scădea în continuare concentrația în suspensii în treapta a II-a de filtrare-decantare. Apa geotermală este trecută printr-un amestecător tip ejector (*E*), în care se aduce și un aport de apă tratată de la rezervorul (*R*) prin schimbătorul de căldură (S_1) și clapeta de sens (*C*). În filtrul decantor din treapta a II-a (*D*) se mai diminuează concentrația în suspensii, după care fluidul geotermal se reîntoarce prin schimbătorul de căldură (S_2) la sursa de apă geotermală. Camerele de sedimentare-filtrare din treapta I și a II-a trebuie dimensionate din punctul de vedere al lungimii și înălțimii.

III. Concluzii

În ceea ce privește aspectul probelor expuse, din seturile de date obținute se constată că nu se înregistrează apariția unor fenomene de distrugere a materialelor metalice nici în cazul probelor expuse în condiții statice și nici în cazul celor expuse în condiții dinamice.

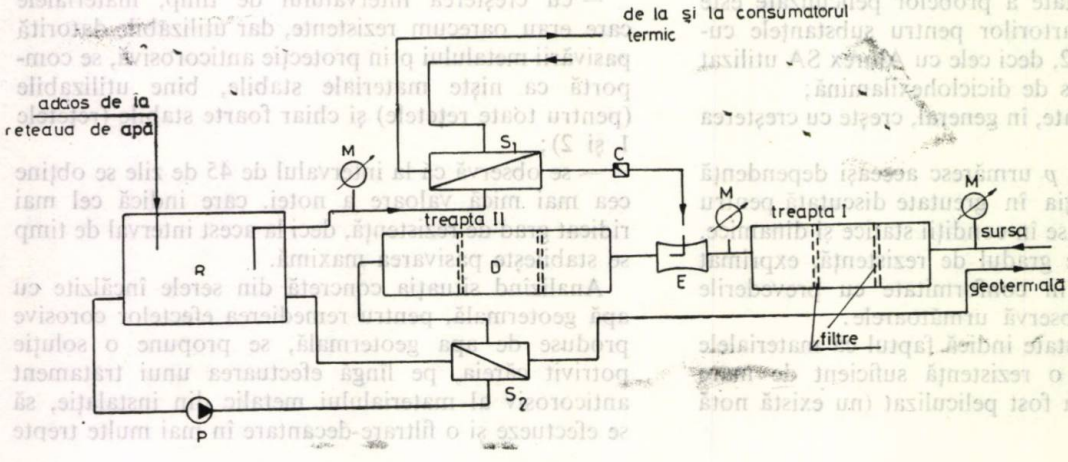


Fig. 6. Schemă de funcționare a instalației de filtrare:

$S_1, S_2 (S_1 > S_2)$ — schimbătoare de căldură; *E* — ejector (amestecător); *M* — manometru; *C* — clapetă de sens; *R* — rezervor cu nivel controlat (cu avertizare); *P* — pompă; *D* — decantor sub presiune cu filtru.

Din cele şase reţete testate pentru protecţia materialelor metalice expuse în condiţii statice şi dinamice, se observă că reţetele 1 şi 2 asigură rezultate foarte bune şi reţetele 3 şi 5 rezultate bune. Reţetele 4 şi 6 nu asigură o protecţie corespunzătoare. Analizînd conţinutul în material peliculogen al reţetelor care asigură o protecţie bună şi foarte bună, se observă că ele au în structură Alorex SA, Silurex SA şi Silurex MS 202, iar reţeta 2 este formată din Alorex SA şi diciclohexilamină.

Consumurile de materiale pentru protecţia materialelor metalice sînt mici şi sînt indicate în tabelul 6.

Tabelul 6

CONSUMURILE DE MATERIAL NECESARE PENTRU PELICULIZAREA PROBELOR METALICE

Tipul reţetei	Masa de material peliculizant, g	Volumul de material peliculizant, g	Nr. de straturi	Grosimea stratului, mm	Consumul de material, kg/m²
I	0,1375	0,1718	1	0,0949	0,0381
II	0,1240	0,1550	1	0,0826	0,0327
III	0,3345	0,4181	1	0,2229	0,0904
IV	0,2480	0,3000	1	0,1600	0,0677
V	0,3895	0,4868	1	0,2596	0,1091
VI	0,3235	0,4043	1	0,2156	0,0931

În situaţia reţetelor care prezintă interes reţetele 1, 2, 3 şi 5), consumurile nu depăşesc 110 g material peliculogen pentru protejarea unei suprafeţe de 1 m² material metalic, ceea ce reprezintă o cheltuială de maximum 11 lei pentru 1 m² material metalic.

Întreaga instalaţie de decantare-filtrare propusă trebuie să fie şi ea protejată anticorosiv cu reţetele studiate în această lucrare (în special reţetele 1 şi 2), cu atît mai mult cu cît cheltuielile sînt minime, situîndu-se între 3,20 şi 3,80 lei pentru fiecare metru pătrat de ţeavă metalică protejată.

Bibliografie

1. DOBRE, R., „Inhibitori volatili de coroziune", teză de doctorat, Institutul Politehnic—Bucureşti, 1973, p. 177.
2. * * * Catalog de chituri, mortare şi mase de şpaclu pentru protecţii anticorosive. Centrala de Utilaje şi Piese de Schimb pentru Industria Chimică, Întreprinderea de Protecţii Anticorosive şi Utilaje Speciale, Ed. I.P.A.C.
3. * * * „Manualul inginerului chimist," II, Ed. Tehnică, Bucureşti. 1973, p. 1191.
4. POHMURSKI, V. I. Korrozionnaja ustalost metallor, Moskva, Metallurgija, 1985
5. * * * STAS 6976—74, Coroziunea metalelor; terminologie.
6. * * * STAS 500/2—80, Oţeluri de uz general pentru construcţii.
7. Mettallic Corrosion Proceeding 8th International Congress on Metalic Corrosion (8th I.C.M.C.) (7th Congress of the European Federation of Corrosion (111th Event) Mainz, Fed. Rep. Germany 6—11 sept. 1981. vol. I, Frankfurt am Main, Dechema, 1981.

Intrat în redacţie: 21.VII.1984.

recenzii

* * * Electronic Structure and Electronic Transitions in Layered Materials, **Structura electronică şi tranziţii electronice în materiale stratificate.** Editor V. Grasso, Ed. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1986, 517 pag.

Interesul crescînd din ultimul deceniu pentru proprietăţile fizice şi chimice ale materialelor stratificate se explică prin utilizările pe care le-au găsit aceste tipuri de materiale.

Din punct de vedere teoretic, ele oferă noi informaţii cu privire la densitatea de sarcină a undelor, la plasmoni, la formarea suprareţetelor, la analiza semiconductorilor sau semimetalelor cu diferenţe între benzile de conducţie şi de valenţă mică, sau la efectul diferitelor coordinări asupra proprietăţilor elementelor centrale. Aceste progrese au putut fi obţinute datorită unei examinări critice a metodelor standard folosite în teoria benzilor, dezvoltării unei noi generaţii de pseudopotenţiale, unui formalism legat de densitatea locală de sarcină sau folosirii unor tehnici auxiliare pentru integrarea ecuaţiilor pe celule unitare şi în zona Brillouin.

Din punct de vedere experimental, aceste materiale au permis obţinerea unui mare volum de informaţii noi, privitoare la regiunile de tranziţie optică şi au condus la o nouă fenomenologie pentru spectroscopia în ultraviolet şi în regiunile de mare energie. De asemenea, ele au lărgit considerabil domeniul cercetărilor şi aplicaţiilor fotoemisiei.

Volumul este împărţit în cinci capitole, fiecare dintre ele avînd alt sau alţi autori.

Primul capitol se ocupă cu aplicarea teoriei electronice a benzilor la materiale stratificate: GaS, GaSe, SnS_2, SnS_2, CdI_2, PbI_2, SnI_2, grafit, As_2S_3, As_2Te_3, $CrCl_3$, $CrBr_3$, V_2O_5, fosfor negru sau ZrCl, ZrBr, ScCl şi PtTe. Ultimii patru compuşi au cristale formate din două straturi metalice şi două straturi de nemetale, în cadrul unei structuri sandviş.

Capitolul al doilea prezintă proprietăţile acestor materiale în domeniul energiilor mici. Cristalele luate în studiu au fost CdIr, $CdBr_2$, $CdCl_2$ şi HgI_2, ca atare, sau în prezenţa unor impurităţi de tipul $Cu+$, $Fe+^2$, $Ni+^2$, $Co+^2$, I- sau Br- introduse prin difuziune termică, sau prin creşterea acestor cristale în prezenţa acestor dopanţi. Alte grupe de compuşi tratate amănunţit sînt: PbI_2, $PbBr_2$, BiI_3, SbI_3, $CoCl_2$, $CoBr_2$, $CrCl_3$, $CrBr_3$, $NiCl_2$, $NiBr_2$, GaS, GaSe, GaTe, cristalele mixte GaS_xTe_{1-x}, $GaSe_xTe_{1-x}$, SnS_2, $SnSe_2$, HfS_2, TiS_2, $TiSe_2$, ZrS_2, $ZrSe_2$, TaS_2, $TaSe_2$, $NbTe_2$, $NbSe_2$ sau WS_2, WSe_2, MoS_2 şi $MoTe_2$. Spectrele de adsorbţie, cele de luminiscenţă sau de emisie stimulată dau informaţii utile privind structura energetică a acestor compuşi.

Capitolul al treilea se ocupă cu proprietăţile optice ale multora dintre compuşii enumeraţi în capitolul al doilea. Sînt astfel prezentate spectrele în ultraviolet, cele de raze X şi cele EXAFS, precum şi rolul lor pentru clarificarea unor probleme de interacţiune electronică în solide.

Capitolul al patrulea se referă la fotoemisie, cu modele teoretice pentru înţelegerea fenomenului şi aplicarea lor la compuşi de tipul GaSe, SnS_2, GeS, BiI_3 ZrS_3, grafit sau $ZnIn_2S_4$.

Ultimul capitol prezintă, pe scurt, rolul plasmonilor în aceşti compuşi. Teoria macroscopică a cristalelor monoxiale este aplicată la compuşi de tipul BN, CdI_2, grafit, TaS_2, $NbSe_2$. Deşi cristalele studiate în aceste capitole au o structură complicată, este meritul cărţii de a insista numai asupra unui număr redus de modele care folosesc concepte cunoscute, ca: stări de legătură sau antilegătură, legături ionice sau covalente, transfer de sarcină sau suprafaţa Fermi, care ajută la înţelegerea unor calcule complicate şi la interpretarea unor efecte aparent anormale.

Volumul este bogat ilustrat cu desene de structuri cristaline, spectre de diferite tipuri şi tabele care fac parcurgerea lui mai uşoară şi se adresează chimiştilor care au preocupări legate de structura compuşilor chimici, în special a celor anorganici.

N. I. IONESCU

scurte comunicări

VICTOR ELIU-CEAUȘESCU, PETRIA ȘOIMU, TRAIAN CĂDARIU

Efectul catalitic al acizilor carboxilici asupra oxidării alcoolilor cu amestec cromic

Metoda de oxidare cu amestec cromic a substanțelor organice este de mare importanță preparativă, datorită relativei selectivități cu care se pot oxida diverse substanțe. Cu unele excepții, cum este oxidarea alcoolilor secundari la cetone, randamentele obținute sînt medii sau mici, mai ales în cazul unor substanțe cu funcțiuni mixte sau al alcoolilor nesaturați. Din această cauză, s-au elaborat diverse variante de oxidări, cu bicromat și acid sulfuric, cu bicromat în apă sub presiune, cu bicromat și acid sulfuric și acetic, cu trioxid de crom în acid acetic glacial, cu trioxid de crom și anhidridă acetică etc. [1].

În această lucrare, se studiază efectul catalitic al acizilor carboxilici asupra reacției de oxidare a unui alcool nesaturat, linaloolul, cu amestec cromic, efect ce poate fi utilizat la îmbunătățirea randamentului acestei oxidări [2].

Tabelul 1

REZULTATELE OBȚINUTE LA URMĂRIREA VITEZEI DE REACȚIE A OXIDĂRII LINALOOLULUI CU AMESTEC CROMIC

Nr. crt.	Catalizator	Concentrație, mol/l X	$k_2 \cdot 10^6$ corectat, $l\ mol^{-1}\ s^{-1}$	$\frac{k_2}{x} \cdot 10^5$, $l^2\ mol^{-2}\ s^{-1}$	$\left(\frac{K}{x}\right) \cdot 10^5$, $l^2\ mol^{-2}\ s^{-1}$	pK_A [3]	η în citral, %
1	Propionic	0,67	1,53	22,8	—	—	—
2		0,53	1,37	23,9	—	—	—
3		0,40	1,00	25,0	23,3	4,824	63,3
4		0,80	1,81	23,5	—	—	68,6
5		0,938	2,23	23,8	—	—	67,4
6		1,072	2,38	22,2	—	—	—
7	Butiric	0,547	2,86	52,3	—	—	67,7
8		0,766	3,52	46,0	49,6	4,860	—
9		0,383	1,93	50,4	—	—	—
10	Pivalic	0,490	9,36	191,0	—	—	72,3
11		0,294	5,69	196,2	191	5,050	74,1
12		0,153	2,84	185,4	—	—	—
13	*i*-Valerianic	0,456	5,67	124,3	120	4,775	—
14		0,274	3,18	116,1	—	—	—
15	Caprilic	0,248	3,50	141	141	4,895	—
16	Caproic	0,397	6,47	163	160	4,879	—
17		0,238	3,74	157,1	—	—	—
18	Fără	0	0,026	—	—	—	58

Partea experimentală

Reacțiile de oxidare a linaloolului se conduc într-un balon de 250 ml cu patru gîturi, prevăzut cu un agitator eficient, cu care se realizează emulsionarea fazelor, un refrigerent ascendent, un termometru de precizie și un știuț de alimentare, respectiv, de prelevare a probelor. Balonul se termostatează, realizîndu-se în toate reacțiile o temperatură de 48,5°C. În balon se introduc 50 ml apă și 15 g acid sulfuric monohidrat. Peste acest amestec, se introduc 100 ml benzen și catalizatorul (2,5—10 ml acid carboxilic). În momentul termostatării, se adaugă 10 ml linalool și se emulsionează prin agitare. După circa 5 min, se adaugă o soluție apoasă a 16 g bicromat de amoniu în 50 ml apă. Soluția de bicromat se temperează astfel încît după amestecare și declanșarea reacției, care se manifestă ușor exoterm la început, să se obțină temperatura de 48,5°C, în timp cît mai scurt, de obicei în 5 min. Din sistemul de reacție eterogen, se prelevează probe din 10 în 10 min, se lasă să se separe fazele și se injectează din faza organică în gaz-cromatograf. Condițiile de separare alese la cromatografiere au permis o urmărire în timp atît a linaloolului, cît și a citralilor formați, a unor produse secundare, a catalizatorilor și a unui etalon intern (hexadecan) introdus în unele reacții, pentru verificarea constanței volumului fazei organice în tot timpul reacției și a corecției erorii de injectare. Datele anali-

Ing. VICTOR ELIU-CEAUȘESCU, Universitatea — Timișoara.
Ing. PETRIA ȘOIMU, Centrul de Chimie — Timișoara.
Chim. TRAIAN CĂDARIU, Întreprinderea „Plafar" — Orăștie.

tice primare s-au prelucrat grafic, obținîndu-se expresii de viteză de ordinul 2 pentru linalool, componenta aleasă pentru urmărirea vitezei de reacție. Constantele de viteză astfel obținute, împreună cu celelalte rezultate sînt redate în tabelul 1. Reacțiile s-au considerat terminate cînd concentrația linaloolului a avut valoarea de cel mult 1/10 din concentrația inițială, de obicei, însă, s-a urmărit pînă la 1/100 din valoarea inițială. După terminarea reacției, s-a efectuat o determinare a concentrației citralilor produși. Măsurîndu-se și volumul fazei organice, s-a calculat randamentul de obținere a citralului, care este, de asemenea, inclus între rezultatele din tabelul 1.

Concluzii

Prin urmărirea cineticii reacției de oxidare cu bicromat și acid sulfuric a linaloolului, în prezența unor cantități catalitice de acizi carboxilici, s-a constatat mărirea vitezei de reacție de sute și mii de ori față de reacția necatalizată.

Efectul catalitic depinde liniar de concentrația acidului carboxilic adăugat. De asemenea, depinde sensibil de natura acidului carboxilic. În cazul acizilor trifluoracetic, benzoic, dicloracetic, efectul este neglijabil. Efectul este modest, în cazul acizilor monocloracetic și acetic, și important, în cazul acizilor propionic, butiric, izovalerianic, caproic, caprinic, pivalic. Cel mai eficient catalizator este acidul pivalic. Într-una din determinări de viteză, s-a introdus piridina în mediul de reacție. Bazicitatea acesteia este comparabilă cu aceea a cuplului carboxilat — acid carboxilic. Nu s-a constatat nici un efect asupra vitezei de reacție.

S-a reprezentat grafic logaritmul constantelor de viteză catalitice în funcție de constantele echilibrului acido-bazic al acizilor carboxilici utilizați drept catalizatori.

S-a efectuat o reprezentare grafică a logaritmului constantelor de viteză catalitice în funcție de valoarea pK_A a acidului carboxilic utilizat drept catalizator (fig. 1). Se observă că acizii izovalerianic, caprilic, capronic și pivalic satisfac cu bună aproximație o relație Brönsted:

$$\log k = 0{,}74\ pK_A + A$$

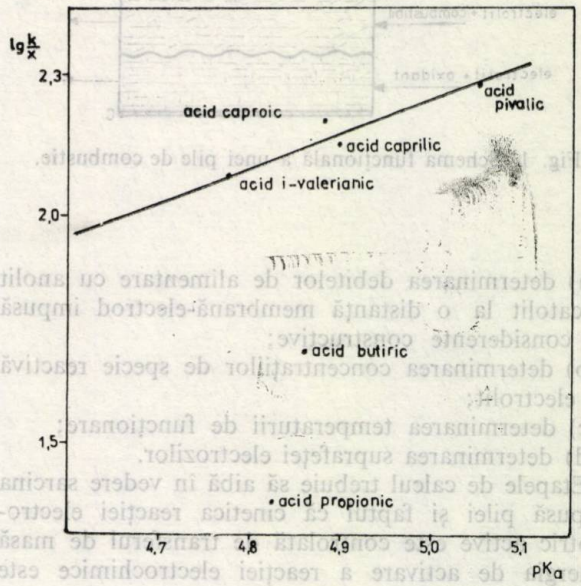


Fig. 1. Dependența constantei catalitice de constanta de echilibru acido-bazic.

Panta $\beta = 0{,}74$, pozitivă, obținută cu pK_A indică o cataliză bazică. Valoarea apropiată de 1 a pantei indică participarea catalizatorului în etapa determinantă de viteză. Acidul propionic și butiric au efecte mult mai mici decît ar fi de așteptat după aciditatea lor. Aceasta se poate interpreta în sensul că acești acizi sînt în mult mai mare măsură repartizați în faza apoasă, concentrația în faza organică fiind sensibil mai mică decît aceea obținută prin considerarea întregii cantități de acid în această fază.

Bibliografie

1. WIBERG, K., „Oxidation in Organic Chemistry", part A, Academic Press, New York, 1965, p. 69 și 142.
2. ELIU-CEAUȘESCU, V., ȘOIMU, P. și CĂDARIU, T., Brevet R.S.R. nr. 79555, 1980.
3. ALBERT, A., „Ionization Constants of Acids and Bases", Methuen and J. Wiley, London, New York, 1962.
4. MURGULESCU, I. G., ONCESCU, T. și SEGAL, E., „Introducere în chimie fizică", I, 2, Ed. Academiei București, 1982, p. 583.

Intrat în redacție: 25.XI.1985

Dimensionarea tehnologică a unei baterii de pile de combustie metanol—apă oxigenată, cu puterea de 10 kW

LIVIU ONICIU, ȘERBAN AGACHI, LASZLO FISCHER

Pilele de combustie sînt generatoare electrochimice de energie, caracterizate prin alimentarea continuă cu specie reactivă la cei doi electrozi. La anod (electrod de combustibil) are loc oxidarea combustibilului, iar la catod (electrod de oxigen), reducerea oxidantului (fig. 1). Pentru evitarea polarizării de concentrație și a scurtcircuitului chimic, spațiul interpolar conține o membrană schimbătoare de ioni [1], care trebuie să aibă o bună rezistență mecanică, să fie indiferentă chimic față de mediul de reacție și reactanți/produși de reacție și cu o cît mai bună conductanță.

Prof. dr. doc. LIVIU ONICIU, dr. ing. ȘERBAN AGACHI și ing. LASZLO FISCHER, Universitatea din Cluj-Napoca.

Principiile care stau la baza dimensionării unei baterii de pile de combustie

Dimensionarea tehnologică a unei baterii de pile de combustie constă în:

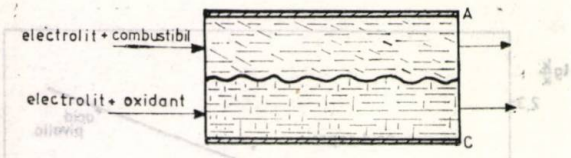


Fig. 1. Schema funcţională a unei pile de combustie.

a) determinarea debitelor de alimentare cu anolit şi catolit la o distanţă membrană-electrod impusă de considerente constructive;

b) determinarea concentraţiilor de specie reactivă în electrolit;

c) determinarea temperaturii de funcţionare;

d) determinarea suprafeţei electrozilor.

Etapele de calcul trebuie să aibă în vedere sarcina impusă pilei şi faptul că cinetica reacţiei electromotric active este controlată de transferul de masă (energia de activare a reacţiei electrochimice este sub 10 kcal/mol).

Dependenţa puterii P a pilei de parametrii cinetici şi termodinamici ai reacţiei reiese din relaţiile următoare:

$$P = UI, \tag{1}$$

curentul debitat de pilă:

$$I = S \cdot i \tag{2}$$

şi din legea lui Faraday [2]:

$$i = K \mathcal{F} z \gamma C_{\text{med}} \tag{3}$$

unde:

U este tensiunea la borne, V;
I — intensitatea curentului, A;
S — suprafaţa electrodului, m²;
i — densitatea de curent, A/m²;
γ — densitatea de curent adimensională;
z — numărul de electroni schimbaţi în reacţie;
$\mathcal{F}$ — numărul lui Faraday, As/mol;
K — coeficientul de transfer de masă, m/s;
C_{med} — concentraţia medie de reactant, mol/m³.

Densitatea de curent adimensională este definită prin egalitatea:

$$\gamma = (C_{\text{med}} - C_s)/C_{\text{med}} = i/i_l , \tag{4}$$

unde:

C_s este concentraţia de reactant la suprafaţa electrodului, mol/m²;
i_l — densitatea de curent limită, A/m²;
γ — are o valoare uzuală de 0,75 [2].

Din studiul rezultatelor de laborator efectuat asupra unei pile de combustie metanol — apă oxigenată şi al proprietăţilor fizico-chimice ale speciilor reactive, se face alegerea concentraţiilor reactanţilor şi a temperaturii de funcţionare a pilei; adoptînd, de exemplu, pentru specia oxidantă (apă oxigenată), o concentraţie mai mică decît cea de descompunere ($\approx 1\%$), din egalitatea curenţilor pe cei doi electrozi:

$$i_c = z_c \mathcal{F} K_c \gamma_c C_{\text{med c}} \tag{5}$$

şi

$$i_a = z_a \mathcal{F} K_a \gamma_a C_{\text{med a}} \tag{6}$$

unde mărimile notate cu indicăle c sau a sînt aferente catodului, respectiv anodului, rezultă concentraţia celeilalte specii active în electrolit:

$$C_a = C_c \cdot K_c z_c \gamma_c / K_a z_a \gamma_a \quad [2] \tag{7}$$

Alegerea temperaturii de funcţionare se face pe baza datelor experimentale, ţinînd seama de următoarele:

— măsurătorile experimentale arată o creştere cu temperatura a activităţii catalitice [3, 4] (fig. 2);

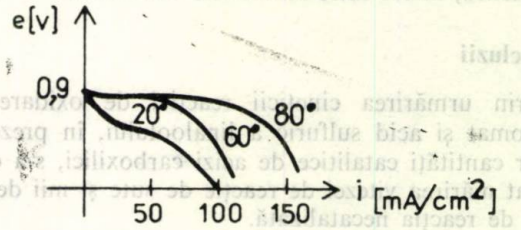


Fig. 2. Influenţa temperaturii asupra activităţii electrodului:
i — densitatea de curent; e — tensiunea la borne.

— creşterea de temperatură îmbunătăţeşte transferul de masă conform relaţiei:

$$D = 7{,}4 \cdot 10^{-14} (\beta M)^{1/2} \cdot T/\eta V^{0{,}6} \quad [5] \tag{8}$$

T este temperatura, K;
η — viscozitatea solventului, mPa.s (cP);
M — masa molară a speciei care difuzează, kg/k mol;
β — parametru care ţine seama de gradul de asociere al moleculelor; la metanol are valoarea 1,9;
V — volumul molar al substanţei care difuzează.

— mărirea temperaturii duce, însă, şi la creşterea vitezei de descompunere a speciilor active; dacă o specie are temperatura de fierbere 64°C (metanolul), temperatura de funcţionare nu va trebui să depăşească 40°C, temperatură la care presiunea de vapori a combustibilului devine 90 mm Hg.

Determinarea coeficientului de transfer de masă K se face din relaţia (3), impunîndu-se un regim de curgere. Calculele efectuate în regim de curgere laminare ($\text{Re} < 2300$) conduc la valori prea mici ale coeficientului de transfer de masă şi ale densităţii de curent. Ca urmare, s-a impus un regim de curgere turbulent ($\text{Re} = 10\,000$).

Pornindu-se de la relaţia de definire a criteriului Reynolds:

$$\text{Re} = d_e v \rho / \eta \tag{9}$$

şi

$$v = \text{Re}\, \eta / d_e \rho \tag{10}$$

unde:

$$d_e = 4ab/(a + b) \tag{10'}$$

iar:

$$F = vA \tag{11}$$

A fiind secţiunea de curgere:

$$A = ab \tag{11'}$$

unde:

d_e este diametrul echivalent hidraulic, m;
v — viteza de curgere a electrolitului, m/s;
ρ — densitatea electrolitului, kg/m³;
η — viscozitatea electrolitului, kg/ms;
a — înălțimea unei celule, m;
b — distanța membrană-electrod, m;
F — debitul de electrolit, m³/s;
A — secțiunea de trecere a electrolitului, m².

În aceste condiții coeficientul de transfer de masă, K, pentru electrozi lungi, în regim de curgere turbulent, poate fi calculat cu relația lui Deissler [6]:

$$K = 0{,}0022 \cdot D_t \, Re^{0{,}875} \, Sc^{1/4}. \quad (12)$$

unde:

D_t este coeficientul de difuziune al speciei active, în regim de curgere turbulent, m²/s;
Re — criteriul Reynolds;
Sc — criteriul Schmidt.

Din relațiile (1), (2), (3) și (12) se poate deduce suprafața electrodului:

$$S = P/U \cdot 0{,}0222 \, D_t \, Re^{0{,}875} \, Sc^{0{,}25} \gamma \, z f C_{med}/d_e \, . \quad (13)$$

Din valoarea suprafeței electrodului astfel obținută, luînd în considerare înălțimea deja adoptată a pilei, se calculează lungimea activă necesară a electrodului.

Ținînd seama de posibilitățile constructive (tronsoane mai mici de 6 m lungime), se determină numărul celulelor care formează bateria. Se propune ca această lungime să fie cît mai mare, pentru a se micșora pierderile de energie pe rezistențele hidraulice locale.

Calculul suprafeței de electrod se face pentru electrodul caracterizat prin densitatea de curent de schimb cea mai mică, electrodul opus fabricîndu-se la aceleași dimensiuni.

Exemplu de calcul

S-a folosit pila de combustie metanol-apă oxigenată.
Electrod cu densitatea de curent de schimb cea mai mică: electrod de metanol.
Puterea impusă în regim nominal: 10 kW
Distanța electrod-membrană, impusă constructiv: 0,005 m (a)
Înălțimea electrodului, impusă constructiv: 1 m (b)
Tensiunea la borne între doi electrozi: 0,4 V (U)
Temperatura de funcționare: 40°C
Densitatea electrolitului: 1 220 kg/m³ (ρ)
Viscozitatea electrolitului: 2,5 cP (η)
Criteriul Reynolds: 10000 (Re)
Coeficientul de difuziune în regim turbulent: $5{,}16 \cdot 10^{-8}$ m²/s (D_t)
Concentrația combustibilului în electrolit: 2,5 mol/l (C_{med})
Numărul de electroni schimbați în reacție: 6 (z)

Din relațiile (10) — (11'), rezultă:
$d_e = 10^{-2}$ m, $v = 2{,}05$ m/s, $A = 0{,}005$ m², $F = 11{,}275 \cdot 10^{-3}$ m³/s

Coeficientul de transfer K din relația (12):
$K = 9{,}011 \cdot 10^{-4}$ m/s;

Densitățile de curent nominală și limită:
$i = 979{,}3$ A/m², respectiv $i_l = 1304{,}4$ A/m², cu $\gamma = 0{,}75$, din relațiile (3), și (4), iar din relația (13), $S = 17$ m².

De aici, rezultă lungimea electrodului egală cu 17 m.

Concluzii

Dimensionarea unei baterii de pile de combustie a constat în patru etape distincte: determinarea debitelor de alimentare ale pilei cu anolit și catolit, determinarea concentrațiilor speciilor active, determinarea temperaturii de funcționare și determinarea suprafețelor electrozilor. La dimensionarea bateriei, s-a ținut seamă de transferul de masă către electrod, considerîndu-se că difuziunea este etapa determinantă de viteză, în ansamblul fenomenelor de electrod. În urma alcătuirii modelelor matematice, s-a ajuns la două relații de calcul (7) și (13), care constituie ecuațiile de dimensionare a bateriei.

Bibliografie

1. ONICIU, L., „Pile de combustie", Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1971.
2. AGACHI, S., Referat de doctorat, Institutul de Petrol și Gaze, Ploiești, 1978.
3. ONICIU, L., „Conversia electrochimică a energiei", Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1977.
4. ONICIU, L., AGACHI, S., SCHMIDT, E., SUCIU, E. și TOPAN, V., Rev. Roum. Chim., **24**, nr. 1, 1979, p. 145.
5. PAVLOV, C. P., ș.a., „Procese și aparate în ingineria chimică", Ed. Tehnică, București, 1981, p. 273.
6. PICKETT, W. J., „Electrochemical reactor design", Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1977, cap. 4, 5.

Intrat în redacție: 19.XI.1984

brevete

PROCEDEU PENTRU PREPARAREA AZOBISIZOBUTIRONITRILULUI

Brevet R.S.R. Nr. 88003

Azobisizobutironitrilul sau azoizobutironitrilul sau azobis-(2-metilpropannitrilul) este folosit ca inițiator în reacții de polimerizare radicalică, halogenare sau oxidare și ca agent porogen pentru mase plastice și compoziții de cauciuc.

Prin procedeul conform invenției hidrozobisizobutironitrilul se supune oxidării cu o soluție de hipoclorit de sodiu conținînd 12% clor activ, în prezență de brom, acid sulfuric și apă, la temperaturi de reacție cuprinse între 10 și 25°C și presiune atmosferică, sub agitare continuă, menținînd timpul de reacție între 1/4 și 4h. Raportul molar între reactanți, hidrozobisizobutironitril : halogen : acid sulfuric : apă : hipoclorit de sodiu, este de 1 : 0,01 — 0,1 : 0,1 — 1 : 5 — 20 : 1 — 1,5.

Aplicarea invenției prezintă următoarele avantaje:

— extinde gama agenților de oxidare a hidrozobisizobutironitrilului la suprastanțe ieftine și accesibile;

— permite folosirea în reacția de oxidare a hidrozobisizobutironitrilului, a unor inițiatori cum sînt, de exemplu halogenii;

— permite obținerea azobisizobutironitrilului de puritate avansată și cu randamente mari.

Dosar nr. 112587
Data înregistrării: 18.11.83
Data publicării: 30.10.85
Int. Cl.³: Co7C1119/02

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice — Centrul de Chimie Organică, București
Titular: Combinatul Chimic Rîmnicu-Vîlcea.

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Evoluții în producția bioxidului de titan

Cererea mondială de bioxid de titan (TiO_2) este în continuă creștere, majoritatea producției fiind consumată de industria vopselelor și pigmenților, de prelucrarea materialelor plastice și cauciucului.

Producția de TiO_2 poate fi considerată un tandem interesant cu producția de îngrășăminte chimice fosfatice; o conjunctură comercială nefavorabilă îngrășămintelor fosfatice dirijează către fabricația bioxidului de titan excesul de acid sulfuric neconsumat de industria îngrășămintelor. De altfel, industria TiO_2 a consumat în anul 1985, 4 mil. t acid sulfuric, sau 11% din totalul de 38,4 mil. t, cît a reprezentat consumul mondial de acid sulfuric de către alte industrii, în afara îngrășămintelor fosfatice.

Cererea pentru TiO_2 va crește cu 2—4% anual, în următoarea decadă, volumul necesarului putînd atinge următoarele niveluri:

1983/1984	total mondial consum	2,7 mil.t/an
1985/1986	total mondial prognozat	2,8 mil.t/an
1990/1991	total mondial prognozat	3,3 mil.t/an
1995/1996	total mondial prognozat	3,5 mil.t/an

Europa Occidentală are în prezent capacități de fabricație de 1,12 mil. t/an, ceea ce reprezintă 40% din capacitatea mondială, care este de 2,77 mil. t. Ca perspectivă pentru Europa Occidentală, capacitatea de producție va rămîne aproximativ constantă, cu un spor de 100 mii t/an, la instalația ce se va construi în Anglia, la Greatham.

America de Nord, în prezent cea de-a două mare producătoare de TiO_3 din lume, obține anual 955 mii t, sau 34% din totalul mondial.

Deoarece cererile beneficiarilor depășesc capacitatea actuală, sînt în proiectare investiții pentru noi capacități care vor majora la 1,02 mii t producția posibilă de obținut anual, ceea ce înseamnă o creștere cu 63 mii t TiO_2 anual, începînd chiar cu anul 1986. Cu toată această creștere de capacitate, importul de TiO_2, care reprezintă 11% din cererea totală a anului 1985, va crește în viitor.

Dacă Europa Occidentală și America de Nord reprezintă, în producția de TiO_2, 75% din totalul mondial, diferența de 25% este acoperită, în primul rînd, de țările din Asia, care au capacitatea totală de 321 mii t/an. Japonia este principalul producător regional, avînd o capacitate de producție de 239 mii t TiO_2 anual; Coreea de Sud și Taivanul acoperă diferența de 82 mii t/an TiO_2. Investițiile ce se au în vedere a se face în Coreea de Sud vor crește potențialul de producție al TiO_2 de la 10 mii t/an la 100 mii t/an, la nivelul anilor 1995/1996.

La extinderea capacității de producție a Coreei de Sud contribuie firma Du Pont, cu o instalație proprie de 60 mii t/an TiO_2, în valoare de 150 mil. dolari, care se va construi la Youchou și va intra în funcțiune în 1989/1990. De asemenea, firmele Lucky Goldstar și Kerr-McGee, tot din S.U.A. oferă instalații de cîte 30 mii t/an în valoare de 78 mil. dolari, urmînd ca Ministerul de Finanțe al Coreei de Sud să accepte una dintre oferte.

Taivanul își extinde capacitatea de producție de circa 10 ori, ajungînd la 102 mii t/an; firma Du Pont construiește deja o instalație cu capacitatea de 60 mii t/an, în valoare de 160 mil. dolari, cu punere în funcțiune în anul 1989.

O creștere însemnată de capacitate se așteaptă a avea loc în țările din Europa Răsăriteană la nivelul anului 1990; România a anunțat realizarea unei noi capacități la Giurgiu, unde se vor produce 30 mii t/an TiO_2 în anul 1990/1991.

Principalul producător în regiune rămîne U.R.S.S., care are trei instalații în funcțiune cu capacitatea totală de 124 mii t/an. Următoarea instalație de 100 mii t/an TiO_2 se va adăuga, în perioada 1988/1989 la cea existentă de 80 mii t/an de la Armiansk; în acest fel, capacitatea de producție a Europei de Răsărit va crește de la 193 mii t/an, la 323 mii t TiO_2 în anul 1990/1991.

Implicațiile creșterii producției de TiO_2 asupra consumului de acid sulfuric

TiO_2 poate fi produs fie prin procedeul tradițional cu acid sulfuric, fie prin procedeul recent elaborat, prin intermediul clorului.

Procedeul sulfat continuă să aibă prioritate, capacitatea mondială fiind de 1,68 mil. t TiO_2, sau aproximativ 61% din totalul acesteia; acest procedeu predomină în Europa Occidentală, Asia, America Latină și în Europa de Răsărit. Singura regiune unde procedeul cu clor a devenit majoritar este S.U.A., unde firma Du Pont a elaborat procedeul acesta la începutul anilor '60.

Tendința mondială arată ca favorit procedeul cu clor, ca un înlocuitor de perspectivă al procedeului sulfat. De exemplu, în totalul capacității nou instalate între anii 1985/1986—1990/1991 de 507 mii t/an, numai 124 mii t/an TiO_2 se vor realiza prin procedeul sulfat, iar acesta va reprezenta extinderi ale instalațiilor existente.

Dezvoltarea înregistrată de tehnologia cu clor față de tehnologia sulfat la fabricarea TiO_2 se datorează avantajelor ce le prezintă procedeul cu clor pentru reducerea gradului de poluare a mediului și costul mai redus ca și calitatea mai ridicată a TiO_2.

Bioxidul de titan produs prin procedeul sulfat ocazionează și obținerea a 12 t subproduse și deșeuri de fabricație, din care 8 t reprezintă H_2SO_4 diluat și contaminat și aproximativ 4 t $FeSO_4$, care la instalațiile de dimensiuni medii se deversează în efluenții naturali.

Reglementările din S.U.A. pentru controlul poluării mediului au impus reconsiderarea procedeului sulfat, care s-a concretizat întîi prin recuperarea $FeSO_4$ și apoi prin neutralizarea acidului sulfuric cu calcar și var. Evident, că aceste tratamente au crescut costurile de producție și au redus rentabilitatea producției.

În Europa Occidentală, în cadrul țărilor Pieței Comune, reglementările privitoare la poluarea mediului au întîrziat să fie aprobate; o directivă emisă în anul 1977 acordă producătorilor de TiO_2 un interval de timp de 10 ani pentru a reduce emisiile poluante. Drept urmare, se închid instalații de producție bazate pe procedeul sulfat și se încurajează extinderea noii tehnologii pe bază de clor.

Și în procedeul cu clor rezultă subproduse și deșeuri de fabricație, dar acestea au volumul mult mai redus față de procedeul sulfat. În procedeul cu clor, este posibilă reciclarea halogenului, reducîndu-se astfel costurile de producție. Din această cauză, de la o pondere de 69%, cît reprezenta capacitatea de producție a TiO_2 bazată pe tehnologia sulfat în anul 1981 s-a ajuns la 61% în anul 1985/1986 și va scădea la 50% în anul 1990 și 45% în 1995 față de totatul capacității.

Concomitent cu reducerea cantității de TiO_2 fabricat prin procedeul sulfat se va reduce, bineînțeles, și cantitatea de acid sulfuric utilizat la fabricarea TiO_2. Dacă în anul 1981 s-au folosit 4,42 mil. t H_2SO_4 pentru fabricația TiO_2. 4.1 mil. t în 1985, în următorii 5—10 ani se așteaptă o scădere rapidă a consumului de H_2SO_4, care va ajunge la 3,36 mil. t în anul 1990 și 2,68 mil. t în anul 1995, așa cum rezultă și din datele din tabelul 1.

Pentru Europa Occidentală, dinamica consumului de acid sulfuric pentru fabricarea TiO_2 are datele înscrise în tabelul 1. Calea de obținere a TiO_2 prin intermediul clorului prezintă avantaje ecologice, dar consumul energetic cumulat pentru fabricarea TiO_2 și necesarul de capital sînt mai mari (factori de influență ai ritmului de trecere de la procedeul sulfat la procedeul cu clor).

Tabelul 1

CONSUMUL DE ACID SULFURIC ÎN S.U.A. ÎN INTERVALUL 1980—1987, mii t

	1980	1983	1984	1985	preconizat 1986	preconizat 1987
Total H_2SO_4	40 091	32 535	37 714	35 930	34 400	35 450
H_2SO_4 pentru îngrăşăminte chimice	26 731	26 532	26 654	24 700	23 000	24 000
Rest H_2SO_4	13 360	9 003	11 060	11 230	11 400	11 450
H_2SO_4 pentru TiO_2	693	382	332	330	330	300

Tabelul 2

CONSUMUL DE ACID SULFURIC ÎN EUROPA OCCIDENTALĂ ÎN PERIOADA 1980—1987, mii t

	1980	1983	1984	1985	preconizat 1986	preconizat 1987
Total H_2SO_4	19 216	16 852	18 042	17 895	17 765	17 680
H_2SO_4 pentru îngrăşăminte chimice	8 814	7 837	8 200	7 810	7 780	7 780
Rest H_2SO_4	10 218	9 015	9 842	10 085	9 995	9 920
H_2SO_4 pentru TiO_2	1 480	1 216	1 290	1 275	1 272	1 256

Sulphur, nr. 185 iul.-aug. 1986, p. 15

G.M.

Desulfurarea gazelor de ardere de la termocentrale

Pentru desulfurarea gazelor de ardere provenite de la termocentrala de la Rummelsburg — Berlinul de Est, s-a apelat la firma Davy Corp. din Anglia care asigură tehnologia şi construcţia instalaţiilor aferente desulfurării: valoarea contractului este de 40 mil. £

Firma engleză va utiliza procedeul Wellman-Lord care evită utilizarea calcarului pentru separarea SO_2 din gaze, considerat un material scump, cu probleme de vehiculare şi depozitare în cazul termocentralei berlineze. Printre ofertanţii de tehnologii s-a enumerat şi firma Mannesmann din R. F. Germania, care propunea separarea SO_2 printr-un sistem de spălare în scrubere.

Sulphur nr. 135, iul.-aug. 1986, p. 11

G.M.

Exploatarea fosforitei în U.R.S.S.

Autorităţile estoniene au acceptat planul valorificării celui mai mare depozit de fosforite din Europa, şi anume, cel de lîngă Marea Baltică. Cu toate că are costurile de producţie foarte ridicate, deoarece exploatarea rocii se face îndeosebi în subteran, apropierea de mare şi avantajele ecologice compensează acest dezavantaj.

La o altă exploatare, în Kazahstan, în anul 1986, a fost proiectată o producţie de 2,5 mil. t fosforită; capacitatea de producţie va creşte treptat, pentru a ajunge la 20 mil. t/an în perioada 1986—1990.

Phosphorus & Potassium, nr. 144, iul.-aug., p. 13

G.M.

O nouă unitate de polietilenă la Lavéra

Filiala chimică a grupului petrolier englez British Petroleum a inaugurat recent instalaţia de 100 mii t/an polietilenă, a cărei realizare a costat 360 mil. FF.

Investiţia ar putea surprinde, deoarece piaţa Europeană este saturată, iar concurenţa firmelor din Arabia Saudită este puternică, dar reprezentanţii firmei engleze au avut în vedere următoarele avantaje:

— materia primă este disponibilă şi ieftină, etanul provenind din exploatările de gaz din Marea Nordului;

— există reţea de distribuţie în Europa;

— procedeul de fabricaţie aparţine firmei şi se bazează pe polimerizarea în fază gazoasă a etilenei (în pat fluidizat). În Arabia Saudită se utilizează, de asemenea, un procedeu de polimerizare în fază gazoasă, dar firma British Petroleum apreciază calitatea catalizatorilor proprii ca fiind superioară celor folosiţi de Arabia Saudită. De altfel, trei licenţe după acest procedeu au fost deja cedate unor firme din S.U.A. şi Suedia.

Firma B.P. posedă o capacitate totală de 880 mii t polietilenă, capacitate realizată împreună cu filiala Erdolkemie şi Bayer şi prin preluarea unei instalaţii de fabricat polietilenă de la firma I.C.I. Astfel, B.P. devine cel de-al doilea mare producător de polietilenă din Europa.

Directorul General al firmei B.P. Chemicals apreciază, că din cauza saturării pieţei europene cu polietilenă, din cei 27 producători existenţi, în anul 1990 nu vor mai rămîne decît 7—8.

L'Usine Nouvelle, nr. 29/17, iul. 1986 p. 26.

G.M.

Service pentru întreţinerea mecanică, la o rafinărie de petrol

Firma Catalytic Inc. s-a angajat, prin contract cu firma Standard Oil Co., la realizarea serviciilor de întreţinere mecanică a rafinăriei situate la Toledo, Ohio. Contractul are valoarea de 12 mil. dolari şi se întinde pe o perioadă de 3 ani: lucrările de întreţinere se referă atît la întreţinerea curentă, cît şi la efectuarea reparaţiilor capitale. Rafinăria din Toledo are o capacitate de producţie de 7,5 mil. t/an şi produce, în principal, benzină, petrol turboreactor, motorină, combustibili industriali şi de uz casnic, fracţiuni gazoase de tipul C_3, C_4, H_2.

Hydrocabon Processing, 65, nr 8, aug. 1986, p. 23

G.M.

Flacoane plastice sterile

În hala de producere a recipienţilor din materiale plastice a firmei Carnand Kerplas — Franţa, se obţin 90 mil. flacoane anual, destinate producţiei farmaceutice, pentru a fi umplute cu colir.

Atelierul de fabricaţie are suprafaţa de 275 m² şi este unic în Franţa: maşinile de injecţie-suflare sînt amplasate într-o

atmosferă de ușoară suprapresiune de aer condiționat, reînprospătat de 25 ori/h, filtrat de 3 ori. Clasa de puritate a aerului este de 10 mii, sau mai puțin de 10 mii de particule în suspensie, cu diametrul de 0,5 μ la 1 m³.
Produsele finite se ambalează în saci dubli de polietilenă, care se închid în nișă, cu ajutorul mănușilor sterile.
Flacoanele se vînd cu 10—15% mai scump, dar evitarea operației de sterilizare la utilizator compensează această creștere de preț.
Săptămînal, mașinile sînt spălate cu alcool, iar zilnic, la schimbarea unei matrițe, matrița nouă și căruciorul ei transport sînt spălate în sas-ul de intrare în sala de producție; spălarea se face cu alcool de 70°. Pereții sălii de fabricație se spală cu leșie și cu produși antiseptici uzuali în sălile de operații din spitale. Investiția în acest atelier a atins 5 mil. FF, profilul de fabricație va fi îmbogățit prin asimilarea, în anul 1986, a producerii bușoanelor din mase plastice pentru sticlele fabricate curent. Bușoanele sterile vor fi produse prin injecție.

L'Usine Nouvelle, supliment la nr. 29, 17 iul., 1986, p. 14

G.M.

Amoniac pe bază de lignit

Pe baza tehnologiei gazeificării lignitului (ofertant firma Techno-export — R. S. Cehoslovacă), în Grecia se construiește o uzină de fabricare a amoniacului, în localitatea Ptolemais. Unitatea urmează a intra în funcțiune la începutul anului 1991. Alături de uzina de amoniac cu capacitatea de 315 mii. t/an, se va realiza și o instalație de produs uree, cu capacitatea de 152 mii t/an.
Contractul întregului complex a fost încredințat firmei Lummus Crest — S.U.A. Proiectul, în valoare de 500 mil. dolari se referă la realizarea unei linii de gazeificare a lignitului, capabilă să producă 82 mii m³/an gaz de sinteză care, în cea mai mare parte, va fi dirijat spre sinteza NH_3, restul va fi consumat de beneficiarii din zona Thessalonicului. Amoniacul care rămîne după obținerea ureei va fi folosit de alți producători de îngrășăminte chimice din zonă.

Fertilizer International, nr. 232, aug. 1986, p. 21

G.M.

Modernizarea unei uzine de cauciuc tip EPDM

Într-o unitate de sinteză a cauciucului sintetic de tip EPDM cu capacitatea de 45 mii t/an, amplasată la Notre-Dame de-Gravenchon, în Franța, s-a trecut la informatizarea procesului de producție, transferînd 700 de bucle de măsură clasice PID (din care 200 de bucle de reglaj) la noul sistem de automatizare flexibilă. Instalațiile de sinteză aparțin firmelor Esso Chimie și TOTAL — Franța.
Concurența firmelor Huls, DSM, Montedison care dețin, fiecare aproximativ 1/4 din piața europeană a sistemelor flexibile de automatizare, nu a permis firmelor franceze (Socabu, de exemplu) să fie preferate pentru preluarea contractului modernizării instalației de cauciuc tip EPDM. De altfel, o condiție impusă de posesorul instalației de cauciuc ca lucrările de informatizare să se facă fără oprirea instalației, nu a putut fi acceptată de firma franceză și numai de cele străine. Grupul care și-a asumat sarcina modernizării întreprinderii franceze de cauciuc a reușit ca în 2 săptămîni să cupleze instalația tehnologică la noul sistem de automatizare, oprind fiecare aparat numai cîteva minute. Toate informațiile sînt acum reunite pe 2 ecrane, în locul aparaturii clasice ce se întindea, înainte pe zeci de m² de panouri.

Pentru realizarea noului sistem de control al procesului, la fiecare buclă de reglare au fost necesare 2 legături concomitente: una la noul și alta la vechiul sistem de control; transferarea controlului a necesitat oprirea funcționării instalației timp de 5—20 min. Au fost folosite, de cele mai multe ori, opririle tehnologice impuse de schimbarea tipului de cauciuc, uzina comercializînd 22 de calități de produse.

„Transferarea" informației vechi la noul sistem s-a efectuat fără dificultăți personalul de operare dovedind acum mult mai multă preocupare pentru aspectele tehnice ale procesului decît în cazul operării sistemului convențional.
Printre avantajele noului sistem se numeră:
— constanța parametrilor calității;
— constanța parametrilor tehnologici și ai consumului;
— posibilitatea obținerii unei performanțe de calitate ridicată;
— reducerea consumurilor specifice, pe seama scăderii erorii de măsură a aparatelor.

L'Usine Nouvelle, supliment la nr. 29/17, iul. 1986, p. 53.

G.M.

Bioxidul de carbon devine important pentru economie

Principalul subprodus la fabricarea îngrășămintelor chimice azotoase este CO_2 care rezultă de la faza de purificare a gazului de sinteză. O parte din el este folosit ca materie primă la obținerea ureei, iar cea mai mare parte se pierde în atmosferă.
În unele țări, cantități relativ mici de CO_2 se folosesc în producția gheții uscate, destinată refrigerării și preparării băuturilor carbogazoase.
În ultimul timp, sînt semne că CO_2 devine o materie primă sau intermediară importantă, ca produs de mare tonaj cu utilizări îndeosebi la recuperarea asistată a țițeiului, CO_2 fiind un element de mobilizare a țițeiului din strat. În acest scop, cu 10 ani în urmă a început construcția unor conducte magistrale pentru transportul CO_2 de la furnizori la cîmpurile petroliere consumatoare.
Astfel, în S.U.A. au fost realizate 3 rețele de conducte magistrale începînd cu anul 1983. Prima, în lungime de 400 de mile, între Sheep Mountain, Colorado și Gaines County, Texas, are capacitatea de transport de 9,4 mil. m³/zi.

Noile tehnici de stimulare a țițeiului din zăcămînt folosesc azotul pentru aceasta, azotul este însă scump (separat criogenic, din aer sau din gazele de combustie); el poate fi înlocuit cu CO_2, mult mai ieftin, cu condiția ca aceasta să existe și să fie adus în zona petrolieră.

Un potențial însemnat de CO_2 îl prezintă gazele de proces, provenite din instalațiile de fabricare a cimentului, gazele de ardere din centralele termo-energetice etc. Pentru S.U.A., zăcămintele de gaze naturale contaminate cu CO_2 constituie o sursă importantă de bioxid de carbon.

În industria chimică, alături de instalațiile de amoniac, ca surse de CO_2, se adaugă și instalațiile de etanol, hidrogen, etilenglicol etc. O instalație standard de CO_2 utilizată la extracția asistată a țițeiului are capacitatea unitară de 2—5 mil. m³/zi. Pentru comparație, o instalație de sinteză a amoniacului cu capacitatea de 1 000 t/zi de NH_3 generează 0,5—0,7 mil. m³ CO_2.

Pentru a fi utilizat la extracția asistată a țițeiului, la un preț al acestuia de 20 dolari/baril, CO_2 trebuie să se încadreze într-un cost de 5 cenți/m³ sau 27 dolari/t. Valorificarea CO_2 este eficientă economic și mai ales energetic, cu atît mai mult cu cît extracția țițeiului necesită cantități mari de CO_2 pe care industria chimică i le poate asigura.

Recuperarea CO_2 din fabricile de îngrășăminte azotoase prin trimiterea lui în cîmpurile petroliere poate constitui, pentru industria îngrășămintelor chimice, o sursă suplimentară de venit, cu atît mai prețioasă cu cît industria amoniacului cunoaște un declin, prețurile acestuia apropiindu-se de costurile de fabricație.

Nitrogen, nr. 162, iul.-aug. 1986, p. 19.

G.M.

Conjunctură favorabilă pentru hîrtia de uz casnic

Estimată la 1,5 mrd. dolari, la nivelul anului 1989, piața europeană de hîrtie de uz casnic prezintă un potențial larg de dezvoltare în viitor, ceea ce determină o vastă ofensivă industrială și comercială.

Ca urmare a perspectivelor bune ce le oferă piața din Europa Occidentală pentru hîrtia de uz casnic, firma americană Scott (liderul mondial în domeniu) intenționează să intre masiv pe piața Europei.

În S.U.A., consumul de hîrtie de uz casnic este de 18,6 kg/locuitor, comparativ cu 6,5 kg/locuitor în Franța. Consumul total european de hîrtie este în prezent de 1 mrd. dolari; în Franța, acest consum a crescut de 3 ori în perioada 1985—1971.

Firma Scott investește 120 mil. dolari pentru a-și mări contribuția pe piața Europei, concurînd firma vest-germană PWA, care ocupă acum primul loc în Europa la producția și desfacerea hîrtiei de uz casnic.

Franța deține 5% din piața Europei, dar face eforturi să mărească acest procent, investînd 40 mil. dolari pentru o o nouă mașină de fabricat hîrtie (firma Duffel) și 80 mil. dolari pentru o uzină nouă, în Franța, care va avea capacitatea de 60 mii t/an produse din hîrtie.

L'Usine Nouvelle, nr. 27/3, iul. 1986, p. 28.

G.M.

Modernizarea unor instalații de amoniac

Firma Humphreys & Glasgow Ltd. — constructor și consultant internațional — a început lucrările de modernizare a unei instalații de amoniac din R. P. Chineză, instalație pe care aceeași firmă a construit-o cu 20 ani în urmă.

Instalația supusă modernizării are o capacitate de producție de 300 t/zi, iar după modernizare, capacitatea va crește la 450 t/zi, concomitent cu reducerea consumului specific de energie.

Costul contractului de modernizare este de 10 mil. dolari. Procesul de modernizare se referă îndeosebi la faza de sinteză, și anume, la sistemul de sinteză la presiune scăzută a amoniacului, care va fi înlocuit complet. Se va menține însă instalația pentru gazul de sinteză.

Modificările au ca scop evitarea strangulării din zona reactorului primar, modificarea fluxului principal de recuperare a CO_2, îmbunătățirea tehnologiei de separare a CO_2 pe bază de amine etc. Se apreciază la circa 3 luni timpul necesar de oprire a instalației pentru efectuarea lucrărilor de modernizare.

În R. P. Chineză se modernizează și instalațiile de amoniac furnizate de firma M. W. Kellog din S.U.A., instalații ce au capacități unitare de 1 000 t/zi amoniac și au fost realizate în anii '70.

Fertilizer International nr. 232, aug. 1986, p. 6.

G.M.

Instalație nouă pentru separarea *p*-xilenului

Allied Signal, filiala firmei U.O.P. Inc., S.U.A. a oferit licența sa pentru obținerea *p*-xilenului de înaltă puritate cunoscută sub denumirea de tehnologia Parex. firmei Idemitsu Petrochemical Co.

Firma Idemitsu va construi o unitate Parex pentru recuperarea a 100 mii t/an *p*-xilen, amplasată în localitatea Tokuyama, Japonia.

Procedeul U.O.P.-Parex, permite recuperarea *p*-xilenului cu un randament mare de extracție și la o puritate de 99,5%, utilizînd, pentru aceasta o fracțiune de xileni ce rezultă la reformarea catalitică, piroliză sau alte procese unde se obțin hidrocarburi aromatice.

În cazul tehnologiei achiziționate de firma Idemitsu, se va separa *p*-xilenul din fluxul de hidrocarburi de la instalația de reformare cu abur a rafinăriilor de țiței.

Hydrocarbon Processing, 65 nr. 6 iun. 1986, p. 27..

G.M.

Instalație pentru alchilarea benzinei

Firma italiană Snamprogetti, din grupul ENI, a încheiat un contract cu firma Chemokomplex/DKW, din R. P. Ungaria, pentru construcția unei noi instalații ce va produce 118 mii t alchilbenzină anual. Firma italiană va asigura serviciile de inginerie, construcție și punere în funcțiune. Instalația va fi amplasată la Szazhalambatta și se așteaptă să intre în funcțiune în anul 1987.

Hydrocarbon Processing, 65, nr. 6 iun. 1986, p. 28

G.M.

Extinderi de capacități de producție pentru lubrifianții petrolieri

Firma Texacc S.U.A. a încheiat încă o etapă de modernizare și creștere a eficienței fabricației, la rafinăria de la Port Arthur-Texas, unde s-a pus în funcțiune o instalație de 135 mii t/an ulei lubrifiant obținut prin desuleiere catalitică. Această capacitate suplimentară se încadrează în programul mai larg de producere a uleiurilor lubrifiante de înaltă calitate, tip premium, la rafinăria de la Port Arthur. În ultimii 2 ani, firma Texaco a investit peste 25 mil. dolari pentru a ridica nivelul calitativ al lubrifianților.

Hydrocarbon Processing, 65, nr. 6 iun. 1986, p. 29.

G.M.

• tehnico-științifice

Produse chimice în spațiul extraterestru

Primul produs fabricat în spațiu și comercializat de National Bureau of Standard, S.U.A. are o valoare de aproximativ 400 $. Un flacon din acest produs conține 15 ml microsfere în latex cu diametrul individual de 10μ. Este folosit ca etalon pentru obiectele observate la microscop, la calibrarea filtrelor și membranelor poroase. Nu are concurent la sol unde nu pot fi produse sfere cu diametrul mai mare de 2—3μ din care cauză se întîmplă fenomenul de aglomerare și formare de paste.

În condiții de microgravitate (într-un satelit accelerațiile reziduale sînt cuprinse între 10^{-4} și 10^{-7} g) nu se întîmplă procese de aglomerare. În programul viitor al N.A.S.A., se preconizează obținerea de sfere polimerice cu diametrul de 100 μ. Deși în spațiu reacțiile chimice sînt similare și se desfășoară cu aceeași viteză ca pe pămînt, condițiile de experimentare sînt însă esențial diferite.

Noțiunea de densitate dispare și, în consecință, dispar și fenomenele de sedimentare și degazare naturală.

Fenomenul de convecție în fluide este de asemenea, inexistent difuziunea apare ca principalul mod de transport al materiei și căldurii. Forțele capilare, tensiunea superficială și forțele intermoleculare — mascate la sol de gravitație — devin, în spațiu, preponderente.

Din anii '70, cercetătorii au utilizat aceste condiții pentru o înțelegere mai bună a influenței gravitației asupra mecanismelor creșterii cristaline, omogenității aliajelor metalice, purificării prin electroforeză, stabilirii procedeelor de elaborare a materialelor. Experiențele realizate, adesea cu un echipament rudimentar, au dus la rezultate spectaculoase care au atras atenția, asupra noilor produse îndeosebi ale industriilor chimice, farmaceutice, electronice și metalurgice. În acest ultim caz, studierea solidificării și distribuției incluziunilor de carbon în oțel ar permite modificarea procedeelor siderurgice de pe Terra.

Industria spațială este confruntată încă cu multe necunoscute, ca dimensiunile pieței, plusvaloarea etc., dar, în același timp, cererile de materiale din ce în ce mai performante justifică riscurile financiare asumate de întreprinderi. Cifra de afaceri a produselor realizate în spațiu în anul 2000, variază, după sursele de prognoză, între 15—50 mrd. dolari; se pot compara aceste estimări cu cifra de 15 mrd. dolari prevăzută pentru domeniul telecomunicațiilor, cu 2 mrd.

dolari pentru teledetecția spațială și 1 mrd. pentru piața lansărilor spațiale. După aprecierile Centrului de Politică Spațială din S.U.A., domeniul farmaceutic va totaliza 27 mrd. dolari, sticlele spațiale 11,5 mrd. dolari, arsenura de galiu 3,1 mrd. dolari etc.

Industria farmaceutică apare ca prim beneficiar al fabricației în spațiu; se profilează electroforeza, ca procedeu tehnologic principal de producție, care în lipsa greutății produselor beneficiază de un dublu avantaj: dispariția mișcărilor convective și a sedimentării—două fenomene perturbante la sol, care obligă să se utilizeze geluri ca mediu de lucru. Ori, în spațiu, se poate efectua o electroforeză continuă, fără a se apela la suport; fracționarea este ameliorată și volumele tratate, mai mari; șapte zile în condiții de microgravitate duc la același rezultat ca un an de purificare clasică la sol.

Experiențele efectuate de firma Mc Donnell Douglas la bordul navetei spațiale au arătat că puritatea a fost de 4 ori mai mare, randamentul de 5—700 ori superior condițiilor de la sol, la fabricarea urochinazei (un anticoagulant), la purificarea interferonului (un medicament anticanceros), a vaccinurilor ultrapure în vederea comercializării medicamentelor „spațiale" prevăzută în anul 1988.

În prezent, această firmă pune la punct un echipament de tip industrial cu greutatea de 2 t, capabil să purifice mai multe grame de proteină pe oră, cu o putere de rezoluție de 50 ori superioară tehnicilor terestre.

Prioritatea moleculelor cu înaltă valoare adăugată. Lista medicamentelor posibil de a fi fabricate în condiții de microgravitate cuprinde 10 corpi monoclonali, interferoni, enzime, hormoni ai factorilor sanguini și, în general, toate moleculele cu valoare adăugată foarte mare (20 dintre aceste produse costă mai mult de 1 000 franci francezi/mg). Pe această bază, firma Cnes din Franța a comandat studierea unei celule de electroforeză optimizată, care să funcționeze în condiții spațiale. În același timp, Matra a încheiat un acord cu firma Mc Donnell Douglas și participă la o grupare de interes public asupra biotehnologiilor spațiale; împreună cu firma Roussel-Uclaf dezvoltă echipamentele de electroforeză pentru obținerea interferonilor. O primă încercare, în acest sens, va putea avea loc în anul 1988 la bordul stației orbitale sovietice MIR.

Firmele Aérospatiale, Rhône-Poulenc, Sanofi și Roussel-Uclaf au preocupări în domeniul cristalogenezei. Se consideră că din cauza curenților de convecție nu se creează condiții optime care, la sol, să conducă la obținerea rapidă și sigură a cristalelor proteinice. Spațiul pare singura soluție acceptabilă pentru obținerea cristalelor proteinice: de exemplu, în 6 min, la bordul unei rachete-sondă s-a obținut aceeași creștere a cristalelor ca în 100 h la sol. La bordul stației europeene Spacelab, s-au obținut cristale de 30 de mii ori mai mari decît pe Terra. Acestea sînt motive care stimulează firmele amintite să realizeze în următorii doi ani teste asupra acizilor nucleici, la bordul platformei recuperabile Eureca a Agenției Spațiale Europene.

Cristalizarea proteinelor va accelera apariția pe piață a noilor medicamente: se estimează la ordinul zecilor numărul de proteine ce vor putea fi realizate în condiții de microgravitație, la 350 km deasupra solului.

Electronica aplicată în producție. Dacă farmaciștii consideră spațiul extraterestru un laborator de cercetări aplicative, cercetătorii din industria electronică vorbesc de producția de „semimasă". După experiențele efectuate la începutul acestui deceniu, la bordul navetei americane și al stațiilor sovietice Saliut, numărul materialelor anorganice sintetizate în spațiu a crescut foarte mult,

Tabelul 1

Aplicația preconizată	Firme producătoare
SEMICONDUCTOARE	
Circuite VLSI cu AsGa pentru supracalculatoarele ultrarapide	3 M, Boeing, Microgravity Research Association, Grumman, N.E.C., Siemens
Diode laser și detectoare pentru mediul infraroșu	Honeywell, Grumman, International Space Inc. Consorțiu Japonez
Detectoare de raze X	E.G. and G.
CRISTALE ORGANICE	
Detectoare de raze infraroșii	3 M
Logici aritmetice ultrarapide pentru ordinatoare optice	3 M
Filme subțiri pentru optoelectronică	3 M
Materiale supraconductoare la temperaturi ridicate	...
STICLE SPECIALE	
Fibre optice pentru telecomandă în mediu infraroșu	Union Carbide, Westinghouse, Carning, N.T.T., Sumitomo, Furukawa
Lasere de putere cu neodym, de mici dimensiuni	Hughes
Sticle semiconductoare	...
Sfere poroase pentru fuziune nucleară	...
MATERIALE COMPOZITE	
Nichel armat cu fibre din carbură de titan	întreprinderi japoneze
Aliaje armate cu fibre cristaline sau amorfe	...
METALE ȘI ALIAJE	
Supraconductori	întreprinderi americane
Superparamagneți	Grumman
Aliaje ușoare	Alcoa
Fontă armată prin precipitare controlată în fază dispersă	John Deere, Bethlehem
Materiale pentru automobile	General Motors

PRODUSE CHIMICE

Materiale ultrapure pentru industria electronică și laseri	Johnson
Sfere în latex	N.B.S.
Izotopi pentru microanaliză	...
Materiale catalitice	Dupont Co.
Acoperiri electrice	Inco

FARMACIE (MEDICAMENTE)

Cristale de proteină și celule separate (medicamente noi)	Beckman, Schering, M.D.D., Mitsubishi, Hayashibara, Rhône-Poulenc, Sanofi, 3 M, Roussel-Uclaf, Glaxo, Connought Laboratoris, Aérospatiale
Purificarea prin electroliză (vaccinuri, medicamente etc).	Roussel-Uclaf, Johnson & Johnson, Matra, McDonnell Douglas
Biotehnologii	Matra, Roussel-Uclaf, Elf, Bertin, Rhône-Poulenc, Fabre

deoarece, în cosmos, metoda de creștere a monocristalelor denumită „zonă flotantă" apare ca un procedeu comun, în timp ce la sol nu se aplică decît la siliciu. De exemplu, în cazul germaniului dopat cu galiu, nu numai că s-a obținut o creștere uniformă cristalină, dar dopajul a tins rapid către o valoare constantă, iar valorile rezistivității sînt stabile de la o extremitate la alta a eșantionului. Un alt succes îl reprezintă creșterea cristalelor în fază lichidă a brushitei (fosfat de calciu) și a monetitei (fosfatul de plumb). În cursul unui zbor, o placă de 25 mm² a fost obținută prin creșterea cristalelor din fază lichidă, fără a se folosi, ca la sol, un gel. O topografie cu raze X efectuată la Laboratorul de Mineralogie Cristolografie din Paris n-a detectat nici un defect în interiorul cristalului și nici obișnuitele linii de dislocare ce se imprimă la cristalizare în condiții terestre, în faza creșterii cristalului.

După aprecierile lui Jean-Jacques Favier, inginer astronaut și cercetător la Laboratorul de Studiu al Solidificării, de la Centrul de Studii Nucleare din Grenoble, au fost efectuate pînă acum 300 de experiențe pe materiale anorganice în condiții de microgravitate. Cu excepția cîtorva, rezultatele obținute sînt mai bune decît la sol: concentrație constantă de 80% la un eșantion de aliaj Al/Cu, dopaj mai uniform, monocristale mai omogene, cristale cu un diametru superior, structuri foarte bine dispersate, datorate absenței sedimentării. Acestea sînt rezultate imposibil de obținut în condițiile operării pe Terra, chiar dacă se apelează la levitația magnetică.

Se consideră că dopajul cristalelor va fi aplicația industrială care va debuta în curînd. Sînt posibile și alte aplicații ale microgravitației, exemplu separarea izotopică. S-a constatat că în spațiu, un trasor radioactiv nu difuzează în același mod omogen ca la sol într-o masă metalică (de zinc, de exemplu). Arsenura de galiu va fi probabil primul semiconductor fabricat în spațiu, utilizarea ei la realizarea circuitelor tip V.L.S.I. condiționînd fabricarea calculatoarelor ultrarapide.

Într-o primă etapă, spațiul va permite să se cunoască mai bine condițiile de creștere a cristalelor de AsGa și să se pună la punct controlul stoichiometric al acestui material. Deja, în prezent, se știe că fluctuațiile în compoziția cristalului și dopajului sînt reduse, iar cristalele mai mari decît cele realizate în condiții convenționale pe Terra.

Un viitor promițător pentru sticlele speciale. Alte tipuri de procese de cristalizare — a ureei dizolvate în metanol — au făcut obiectul cercetărilor susținute de firma Minnesota Minning and Manufacturing (3M). Această societate și-a creat un centru de cercetări spațiale compus din 20 de persoane, avînd ca scop fabricarea prin reacția de precipitare a cristalelor insolubile de mari dimensiuni și de puritate foarte înaintată. Caracteristic acestui procedeu este faptul că, în condiții de gravitație redusă, cristalele se găsesc în suspensie în faza lichidă, în loc să se depună sau să se precipite pe fundul recipientului cu soluție, sau să se găsească imobilizate într-un gel, ca în procedeul de fabricație la sol.

Cristalele astfel obținute în spațiu vor fi dotate cu proprietăți optice neliniare, găsindu-și utilitate la realizarea logicelor aritmetice, avînd o rapiditate de reacție de 1 000 ori mai mare decît cea actuală (mai puțin decît o picosecundă); acest fapt va fi un element cheie în realizarea viitorului ordinator optic.

Firma 3M a prevăzut efectuarea unor experiențe pe 72 de zboruri ale navetei spațiale americane; programul, pornind de la produse organice și polimeri se va diversifica spre cercetarea proprietăților și a comportamentului cristalelor dezvoltate în condiții de microgravitație. Proprietățile optice ale acestor cristale ar putea interesa medicina la obținerea imaginilor electronice. Totodată, se urmărește și punerea la punct a fabricației filmelor cristaline organice ultrasubțiri, ca pelicule fotografice foarte sensibile, ce nu au nevoie de iluminarea obiectului, benzi video pentru viitorul magnetoscop de buzunar etc.

La obținerea filmelor cristaline organice, firma 3M va utiliza creșterea, în fază de vapori, a microcristalelor, care în condițiile microgravitației se vor depune uniform pe un substrat rece. Va fi folosit, evident, și vidul spațial caracterizat prin absența impurităților de carbon care ar putea contamina filmul fotografic.

Și alte tipuri de cristale pot fi elaborate în spațiu ca MgBi, HgCdTe și PbSnTe, care pun probleme de creștere la sol. Cristalele de acest tip prezintă caracteristici de detecție și emisie în spectrul infraroșu (2—12 μ), proprietăți interesante pentru tehnica viitoarelor transmisii optice de debit înalt.

Sînt menționate și alte realizări posibile ca, de exemplu, obținerea de creuzete din iridiu ultrapur care, în afara rezistenței la acțiunea produselor chimice și la temperaturi înalte, pot schimba modelul topirii metalelor la nivelul Terrei. Se adaugă la programele de cercetare în microgravitație materialele supraparamagnetice, supraconductorii de înaltă temperatură, materiale compozite pe bază de nichel, armate cu fibre de carbură de titan, aliaje care au greutatea similară aluminiului, dar duritatea similară tungstenului.

Numeroase sînt întreprinderile care au ca preocupare realizarea de sticle cu matrice ultrapură și cu rată ridicată de dopaj cu elemente active (neodym, fluor etc). La obținerea sticlelor semiconductoare pentru uz electronic, a sferelor poroase destinate fuziunii nucleare prin laser și a emițătoarelor laser cu neodym, puternice și compacte, se adaugă posibilitatea de a „fila" în spațiu fibre optice transparente în mediul infraroșu: ele nu necesită decît un repetitor la fiecare 100 km distanță de transmitere a semnalelor optice.

În 1985, S.U.A. a destinat 27 mil. dolari (fără a socoti și taxele de lansare) pentru elaborarea materialelor în condițiile microgravitației. Japonia pregătește pentru anul 1988 un zbor al Spacelabului în care vor fi executate 30 de experiențe, ce privesc elaborarea materialelor speciale ca AsGa, fibre optice etc. După o fază de experimentare care se va întinde pînă în anul 1995, producția spațială va putea debuta odată cu instalarea marii stații orbitale permanente a N.A.S.A. Europa va dispune atunci de modulul locuit Columbus, care va fi vehiculat de avionul spațial Hermes, alăturîndu-se S.U.A. și Japoniei în programul spațial. Pentru Franța, se prevede o perioadă probatorie de 10 ani, în cursul căreia va trebui depus un efort

deosebit pentru similarea instrumentației și efectuarea studiilor la sol (modelare, modulare, testare): se propune alocarea unui fond de 150 mil. FF anual. Programe inițiate deja se referă la realizarea unor echipamente științifice (Méfisto pentru studiul solidificării, Multizone pentru creșterea cristalelor în fază de vapori). Întreprinderile spațiale vor realiza instrumentele de producție (electroforeze, cuptoare, fermentatoare etc.), întreprinderile industriale se vor bucura de lansări gratuite și subsidii bugetare pentru suportarea cheltuielilor de cercetare ce vor fi efectuate în spațiul extraterestru. Aceste înlesniri sînt similare celor pe care firmele americane le primesc din partea N.A.S.A. pentru încurajarea programului spațial american.

În tabelul 1, sînt prezentate domenii și produse care formează principala preocupare pentru industrializare în condiții de microgravitație.

*** „L'Usine Nouvelle-Supplément la nr. 25, iunie 1986 p. 81 G. M.

Extinderea utilizării adezivilor în industrie

Adezivii de tip acrilic, epoxi, poliuretanici ce se comercializează în prezent au performanțe mecanice și termice ce îi fac să fie tot mai solicitați în diferite sectoare industriale, se adaugă la această cerere și facilitățile oferite de obținerea automată a compoundurilor, de perfecționările tehnicii lipirii cu adezivi, domeniile recente de extindere industrială, fiind aeronautica, industria automobilelor, industria electronică etc.

În industria construcțiilor de mașini, se apreciază că rata lipirii cu adezivi va crește cu 20%, deoarece această tehnică nu deformează materialele, asigură o rezistență foarte bună la solicitările mecanice, rezistă bine la șocuri și vibrații. Lipirea cu adezivi a devenit un procedeu universal, deoarece orice tip de material poate fi lipit, inclusiv materialele noi. Restricțiile acestei tehnici constau în lipsa posibilității de demontare a pieselor îmbinate (față de piesele îmbinate prin șuruburi, de exemplu) și de rezistența scăzută la temperaturi ridicate. Se poate adăuga la aceste dezavantaje și timpul de polimerizare a adezivilor, timp care poate varia între cîteva secunde și cîteva ore.

Printre produsele performante se evidențiază cianoacrilații care polimerizează aproape instantaneu; alți adezivi acrilici se rigidizează cu radiații UV sau în prezența unui activator. Adezivul ideal nu există: i se cere acestuia să fie monocomponent, cu priză foarte rapidă, să polimerizeze la temperatura ambiantă și să permită un „joc" acceptabil pieselor îmbinate.

Progresele înregistrate de tehnica lipirii cu adezivi și de calitatea adezivilor se repercutează și asupra calității pieselor ce urmează a fi îmbinate: acestea nu mai trebuie să fie curățate de grăsimi, cunoscut fiind faptul că în industria automobilelor, de pildă, substanțele lubrifiante protejează componentele metalice împotriva corodării.

Pe piața comercială, au apărut sisteme de amestecare a adezivilor modificați, complet automatizate, care permit să se apeleze la roboți pentru aplicare; sistemul electronic de amestecare asigură o viscozitate constantă și, astfel, o grosime impusă stratului adeziv.

Diversificarea condițiilor de lipire impune alegerea tipului de adeziv cel mai potrivit scopului; tabelul 1 oferă o imagine a adezivului optim și condițiile de lucru.

Tabelul 1

ADEZIVI ȘI TEHNICI DE APLICARE A ACESTORA

Clasa	Starea de agregare	Condițiile reticulării (polimerizării)
Anaerobe	A. Rășini acrilice monocomponente lichide sau paste	*a)* polimerizare în absența oxigenului, la temperatura ambiantă catalizată de metale sau de un activator. Necesită suprafețe etanșe la aer. Priza are loc în cîteva minute, întărire rapidă în cîteva minute, dacă se ridică temperatura la 120°C; *b)* polimerizare cu UV, unul dintre pereții de îmbinat trebuie să fie transparent; *c)* polimerizare în prezența electronilor accelerați; întărire foarte rapidă. Atmosferă de azot, pentru a evita efectul inhibitor al aerului;
Cianoacrilați	Monocomponenți lichizi foarte fluizi	polimerizare ionică la temperatura ambiantă, catalizată de substanțe alcaline și urme de umiditate; este necesară prezența unui activator bazic; priză rapidă sub presiune joasă; denivelările suprafețelor în contact trebuie să fie sub 2 mm;
Rășini acrilice modificate	Minicomponente lichide sau paste cu activator lichid	polimerizare la temperatura mediului ambiant, în contact cu un activator bazic; adezivul este depus pe o suprafață, activatorul pe cealaltă suprafață de contact; priza are loc între 2 și 5 min, întărirea completă în mai puțin de 1 h.
	B. Rășini epoxi *a)* doi componenți sau pastă	amestecul se face în proporții precise, înainte de utilizare; întărirea are loc la temperatura ambiantă în cîteva zeci de minute, sau în cîteva zile, conform compoziției, durată ce poate fi redusă prin ridicarea temperaturii la 80°C.
	b) monocomponent, pastă san film	întărirea se face la cald, la temperatura de 120—200°C;

*** L'Usine Nouvelle, iunie 1986, p.72. G.M

cooperare-dezvoltare

Societatea M.W. Kellogg Co. va modifica 4 instalaţii pentru producerea amoniacului din R. P. Chineză, care au o capacitate de 272 000 t/an. Modificările au drept scop o reducere a consumului de energie cu 10%. Vor fi modificate cuptoarele reformerului, secţiile de purificare a gazului şi de sinteză, cheltuielile fiind estimate la peste 25 mil. dolari. Instalaţiile reamenajate vor intra în funcţiune în anul 1988.

Nitrogen nr. 160, mar.-apr. 1986, p. 14 L.B.

În India, Societatea Fertilizers and Chemicals Travancore Ltd. (FACT) va construi o instalaţie pentru producerea amoniacului bazată pe ţiţei, cu o capacitate de 244 000 t/an N, şi o instalaţie pentru producerea ureei, cu o capacitate de 228 000 t/an N. Cheltuielile necesare sînt estimate la 3,9 mrd. rupii. Instalaţiile vor intra în producţie în anul 1990.

Nitrogen nr. 160, mart.-apr. 1986, p 1. L.B.

Societatea NSM va construi în Olanda o nouă instalaţie pentru producerea amoniacului, cu o capacitate de 1 750 t/zi N, care va costa aproximativ 150 mil. dolari şi va intra în funcţiune în anul 1987. Noua instalaţie va înlocui alte două instalaţii vechi de 20 ani, care au o capacitate de 144 000 t/an N amoniac.

Fertilizer Internaţional nr. 224, apr. 1986, p. 6 L.B,

Producţia instalaţiei-pilot de îngrăşăminte lichide de la Piesteritz, R. D. Germană, va creşte la 75 000 t/an în cursul acestui an datorită unei extinderi începute în anul 1985. Această instalaţie, care produce azotat de amoniu şi uree, lichide, a fost proiectată iniţial să producă 35 000 t/an.

Fertilizer International, nr. 224 apr. 1986, p. 7 L.B.

Instalaţia de acid azotic a Societăţii UKF Fertilizers de la Ince, Anglia, va fi dezvoltată de către Societatea Sim — Chem. Ltd. Capacitatea va creşte de la 198 000 la 273 000 t/an şi se vor face modificări la compresorul de aer, la sistemul de recuperare a căldurii şi la sistemul de înlăturare a NO_x.

Nitrogen nr. 158, noiemb.– dec. 1985, p 12 L.B.

Societatea Norsk Hydro Fertilizers Ltd. va extinde instalaţia de îngrăşăminte de la Immingham, investind aproximativ 80 mil. lire. Se vor construi o instalaţie pentru producerea acidului azotic, cu o capacitate de 1 500 t/zi, şi o instalaţie pentru producerea azotatului de amoniu solid şi lichid, cu o capacitate de 3 000 t/zi. Ambele instalaţii vor intra în producţie în anul 1987.

Nitrogen nr. 158, noiemb.—dec. 1985, p. 12 L.B.

În R. S. F. Iugoslavia, este aproape gata reconstruirea instalaţiei de îngrăşăminte NPK, cu o capacitate de 120 000 t/an, de la Prahavo. Modernizarea instalaţiei, care va costa aproximativ 4 mil. dolari, include instalarea unui reactor tubular dublu, care aproape va dubla capacitatea existentă ajungîndu-se la aproximativ 210 000 t/an.

Nitrogen nr. 158, noiemb.—dec. 1985, p. 12. L.B.

Societatea Sabar Chemical Corp. va produce 250 000 t/an soluţie UNA, la instalaţia sa de la Gibbstown, care va intra în funcţiune în acest an. Acidul azotic utilizat ca materie primă va fi furnizat de către societatea Du Pont de la instalaţia sa din Grbbstown, care are o capacitate de 374 000 t/an.

Nitrogen nr. 158, noiemb.—dec. 1985, p. 12 L.B.

În Costa Rica, la Arranca, în apropiere de Puntarenas, se va construi o instalaţie pentru producerea amoniacului, care va aparţine societăţii Fertilizantes de Centro America (Fertica). Instalaţia va avea o capacitate de 326 000 t/an N. Electricitatea necesară instalaţiei va fi furnizată de o hidrocentrală de 55 MW amplasată pe rîul Toro Amarelo. Amoniacul va fi utilizat pentru producerea acidului azotic, a zotatului de amoniu şi a sulfatului de amoniu.

Nitrogen nr. 158, noiemb.—dec. 1985, p. 12 L.B.

Societatea Bangladesh Chemical Industries Corp. a pus în funcţiune la Gherashal o nouă instalaţie de producere a ureei, cu o capacitate de 46 000 t/an N, ajungînd astfel în această parte la o capacitate totală de producere a ureei de 218 000 t/an N. Instalaţia a fost construită cu ajutorul instituţiilor chineze şi a costat aproximativ 65 mil. dolari.

Nitrogen, nr. 161, mai-iun. 1986, p. 10 L.B.

În Australia se va construi un complex la scară mare pentru producerea amoniacului şi a ureei, care va utiliza ca materie primă gazul natural. Complexul va avea capacitatea de 1 500 t/zi amoniac şi cel puţin 1 000 t/zi uree şi va intra în funcţiune în anul 1989. Producţia complexului va fi utilizată atît pentru piaţa internă cît şi pentru export.

Nitrogen, nr. 161 mai-mai 1986, p. 10 L.B.

Recent a fost terminată o instalaţie de producere a ureei în U.R.S.S. Ea a fost construită de Institutul Grodno şi va avea o capacitate de producţie de 152 000 t/an N. Acest proiect va fi urmat de reamanajarea capacităţii de fabricare a amoniacului de la Kemerovo şi de punerea în producţie a unor noi instalaţii pentru fabricarea amoniacului şi ureei la Berezniki.

Fertilizer Internaţional, nr. 231, iul. 1986, p. 19 L.B.

Instalaţia pentru producerea amoniacului de la Verdigris, Catoosa OK, a societăţii Agrico Chemical Co., cu o capacitate de 1 150 t/zi, va fi modificată după un proiect al societăţii Kellogg pentru a economisi energie şi a scădea costul producţiei. Instalaţia reamenajată va intra în funcţiune la sfîrşitul anului 1986.

Fertilizer Internaţional, nr. 228 iun. 1986, p. 5 L.B.

Instalaţia pentru producerea acidului fosforic de la Mulberry — S.U.A., care a fost convertită să utilizeze procedeul Norsk Hydro cu semihidrat într-o singură fază, a intrat în funcţiune şi produce 645 t/zi P_2O_5. În noul procedeu se utilizează cea mai mare parte din echipamentul existent cu mici modificări şi cu schimbarea unui număr mic de pompe şi conducte.

Fertilizer Internaţional, nr. 228, iun. 1986, p. 18 L.B.

În U.R.S.S., la Şerpoveţ, va intra în funcţiune în anul 1987 o nouă instalaţie pentru fabricarea acidului fosforic, cu o capacitate de 350 000 t/an. De asemenea, la instalaţia existentă, cu o capacitate de 220 000 t/an, a fost schimbată tehnologia, trecîndu-se la procedeul cu semihidrat, ceea ce va duce la mărirea capacităţii de producţie, la realizarea unei economii de energie şi la reducerea preţului de cost.

Fertilizer Internaţional, nr. 228, iun. 1986, p. 18 L.B.

La Complexul Lazaro Cardenas din Mexic a intrat în funcţiune prima din cele două instalaţii de acid sulfuric, cu o capacitate de 600 000 t/an. Prima fază de dezvoltare a acestui complex include şi intrarea în funcţiune a uneia dintre cele două instalaţii de acid fosforic, cu o capacitate de 198 000 t/an P_2O_5. Acidul este destinat fabricării DAP (sau alternativ TSP) într-o instalaţie cu o capacitate de 528 000 t/an.

Fertilizer Internaţional, nr. 229, iul. 1986, p. 19 L.B.

BIOTEHNOLOGIE

Sisteme integrate

Datorită eficienței și ușurinței de realizare, sistemele integrate au cunoscut o foarte mare răspîndire, dobîndind un loc important în economia unor state mari, cum ar fi S.U.A., în care există 18 asemenea biotehnologii. Stațiunea de la Sunizona (Arizona) pentru conversia resturilor organice, a luat ființă în urma unei perioade de cercetare cu testări de laborator de 5 ani. Procesul poate transforma noroaiele menajere primare și secundare, gunoaiele, biomasa agricolă și de acvacultură într-un material de alimentare care duce, prin digestie metanogenă, la o producție ridicată de gaz metan. Efluentul bioreactorului are un volum redus și este în mare măsură lipsit de metale grele (se realizează epurarea de metale grele). Testările de laborator și rezultatele la această scară indică o eliminare de peste 90% a conținutului de metale grele din amestecurile de noroaie organice primare și secundare. Un alt proces realizat în cadrul aceleiași stațiuni include două direcții: 1. conversia pirolitică a materialului de alimentare în combustibili gazoși, lichizi sau solizi sau intermediari; 2. sinteza de îngrășăminte lichide sau deshidratate pentru utilizări agrare, în acvacultură, pentru aplicații hidroponice precum și pentru concentrate potrivite pentru nutriție folieră. Instalația are o capacitate de 3 500 ft^3 — manipulează un debit de intrare de 1 500 gall/h (peste 18 000 gall/zi) pentru procesul discontinuu. Stațiunea include bioreactoare auxiliare pentru prelucrarea unor loturi mici de peste 250 gall. Instalațiile sînt proiectate pentru o funcționare în motoare diesel sau electrice. Procedeul a fost brevetat și a fost deja achiziționat de cîteva țări. Alte stațiuni, de la Livermore — California, Baltimore, Maryland, se ocupă cu purificarea biogazului, în special a CO_2 și H_2S pentru a obține un CH_4 menajer și mai ales bun combustibil pentru vehicule. Procedeul numit Binox, utilizează ca materie primă apele menajere și s-au realizat trei instalații comerciale de la 25 000 la 1 500 000 scf/zi. Costul de producție a gazului este circa 1/4 din cel al gazolinei și 1/2 din cel al gazelor naturale (CH_4). Procedeul Binox — îndepărtează CO_2 și H_2S din gazele de digestie, folosind apă obișnuită la presiune ridicată. Sistemul recuperează 93% sau chiar și mai mult din CH_4 din gazul brut, conducînd la un gaz cu un conținut caloric de 980 Btu/scf față de 1 000 Btu/scf cît are metanul pur. Gazul brut de digestie este inițial filtrat pentru a elimina umiditatea și substanțele solide. După filtrare, gazul este comprimat la 100—500 psig și apoi destins la baza unui turn de curățire; curentul de gaz se înalță contra unui curent de apă, care dizolvă în contracurent bioxidul de carbon și hidrogenul sulfurat. Gazul de la extremitatea superioară a turnului de curățire conține în mod obișnuit 98% metan, mai puțin de 2% bioxid de carbon și sub 4 p.p.m. hidrogen sulfurat. Biogazul supus acestui procedeu de purificare poate fi obținut prin tratamentul în instalație al apelor menajere, tratamentul gunoaielor solide din gropi de umplutură sau prin conversia în bioreactoare a apelor reziduale agricole sau industriale. Gazul rezultat a putut fi conectat, pentru consum, la rețeaua de gaze naturale. O altă stațiune, cea de la Modesto, California realizează purificarea gazului metan de origine biogenă. Orașul Modesto a instalat o stație de alimentare a vehiculelor cu gaz metan. La capacitate totală, instalația produce 200 000 ft^3 biogaz/zi, adică 114 000 ft^3 metan 98—99,5%. Apoi metanul este transportat 2,5 mile, printr-o conductă cu diametrul de 2 inch, la o presiune de 300 psig, la baza de distribuție a orașului. Vehiculele pot fi încărcate rapid (2—5 min) la 3 600 psig, sau mai lent (peste noapte) la 2 400 psig. În acest fel, este înlocuită o cantitate de 1 140 galloni de gazolină/zi prin metan comprimat. Și în cazul acestei instalații, este realizată o conductă de 2,5 mile care însă realizează aducțiunea metanului nu în rețeaua de gaze naturale, ci numai la stația de încărcare a vehiculelor din orașul Modesta. Stațiunea de la Redding (California) realizează producția biogazului din dejectele și gunoaiele curente de la fermele de bovine. Acest gaz este supus combustiei într-un generator electric. Este construit un sistem de fermentație metanică, pentru a îmbunătăți sistemul de manipulare a gunoaielor și a produce electricitate. Biogazul obținut este folosit pentru a pune în mișcare un generator de energie electrică. Sistemul produce 325 000 kWh/an. Stațiunea de la Sainesville (Florida) realizează o producție de masă algală pe efluențe de gunoaie porcine. Biotehnologia realizată duce la o producție de micro-alge cu un preț de cost foarte scăzut, folosind ca mediu de cultură efluentul de la o crescătorie de porci. Prin acest sistem, se obțin randamente foarte ridicate de biomasă algală pentru proteine alimentare și ingrediente chimice alimentare și, de asemenea, se regenerează apele de proces (cu mare încărcătură organică) din industria alimentară. Cercetarea care a stat la baza realizării acestui sistem biotehnologic a fost finanțată de Institutul pentru Științe Alimentare și Agricole al Universității Florida și Institutul pentru Cercetări asupra Gazelor din Chicago. Unitatea de producție a algelor este încorporată în instalația de tratament al deșeurilor provenite de la o crescătorie de porci modernă, care lucrează cu 300 de animale și necesită intrarea în lucru a gunoaielor sau direct ca ape reziduale brute sau după diferite tratamente. Așa cum este construită în prezent, instalația include un generator de metan de 20 m^3, căruia îi urmează cultura algală. Efluentul digestiei anaerobic (adică al fermentației metanogene) servește ca mediu de cultură pentru producția de alge; 1 000 m^2 de cultură algală sînt divizați de obicei în 500 m^2 de canale cu scurgere foarte lentă avînd partea superioară aproape astupată și 500 m^2 de reactor cu amestecare totală, plasat în aval de canale, unde are loc procesul maturației finale a celulelor algale. Circulația continuă se realizează printr-o roată cu zbaturi. În condițiile actuale de lucru, densitatea culturii de alge a fost ridicată la peste 1 200 mg/l de la un maxim anterior de 600 mg/l, acest fapt facilitînd înfometarea culturii, fenomen cu consecințe deosebite asupra calității producției de alge. În acest fel, algele sînt menținute la un ritm metabolic ridicat, ceea ce conduce la consumul cu aviditate a tot ce ar putea constitui un nutriment. Aceasta conduce nemijlocit la o mare capacitate de asimilare a culturii (fără a se realiza depuneri) și o mare putere de eliminare a substanțelor poluante, care ar fi scăpat digestiei anaerobe metanogene din etapa anterioară. Instalația a atins o productivitate de 30 $g/m^2/zi$ conducînd la un randament, prin înfometare, de 30 kg/zi greutate uscată (fără cenușă) cu un conținut de 56% proteină-brută. Se încearcă, de asemenea, și variante în care să se realizeze un proces de autofloculare pentru algele flămînzite prin folosirea oxigenului dizolvat provenit din fotosinteză sau prin bioflocularea biomasei mixte algal-bacteriană pe calea manevrării convenabile a parametrilor de cultură. Se cercetează rolul și folosirea unui zooplancton de pradă în dezvoltarea controlată a unor bacterii sulfuroase fotosintetizante, eficiente în metabolizarea unor compuși de reducere a sulfului, formați în cantități mari ca rezultat al etapei anaerobe reducătoare din treapta metanogenă a acestei biotehnologii integrate. Productivitatea stadiului bacterian a dezvoltării biomasei, deși nu a fost determinată prin măsurători directe, determină creșterea masivă a randamentului global al sistemului și furnizează un mijloc foarte eficient pentru controlul olfactiv al procesului. Recircularea efluentului digestiei constituie una din direcțiile prioritare ale producției de metan din biomasă, pe calea fermentației. Din acest motiv, această biotehnologie de sistem integrat constituie una din cele mai substanțiale realizări în domeniu. De asemenea, tot la Gainesville, Florida, s-au realizat cercetări orientate spre metanizarea biomasei cultivate intensiv (hidrocultură) pe apele reziduale de diverse provenințe. Plantele considerate în acest scop au fost zambila de apă și iarba de baltă și sorgul. Cercetările au insistat în mod deosebit asupra valorificărilor alimentare posibile: în această direcție, s-a mers în două direcții: utilizarea directă (mai mult sau mai puțin) și utilizarea furajeră și apoi folosirea animalelor consumatoare în scopuri alimentare. În această cercetare, au fost implicate aspecte dintre cele mai moderne și cu implicații practice imediate asupra creșterii productivităților unor eventuale

biotehnologii integrate. Dintre acestea, trebuie reţinute cu prioritate: cultura de ţesuturi vegetale şi posibilitatea înmulţirii rapide pe această cale, manipularea genetică a speciilor în studiu în scopul asocierii genomului vegetal a elementelor genetice corespunzătoare fixării azotului. Acest ultim element ar avea consecinţe favorabile de mari proporţii asupra reducerii costurilor de plantare şi cultivare. S-ar putea, totodată, extinde foarte mult baza materială a procesului de formare a biomasei cu toate consecinţele care decurg din acest fapt. În cadrul acestui proiect, se vor desfăşura cercetări pe termen lung în următoarele direcţii: 1 — caracterizarea proceselor şi controlul etapelor limitative de viteză (a bioconversiei) în noile sisteme de digestie; această direcţie include metanogeneza, utilizarea acizilor şi organismele celulozohitice în sistemele de digestie cu conţinut ridicat de materiale solide; 2 — procesele care să realizeze conversia metanogenă a materialelor lignocelulozice; 3 — evaluarea potenţialului de materie primă al altor categorii de biomasă, pentru obţinere de energie sau obţinere de energie prin integrare în sistemele de producţie existente, cu ridicarea consecutivă a eficienţei acestora; 4 — realizarea tehnicilor de ridicare a productivităţii vegetale sau îmbunătăţire a compoziţiei plantelor utilizabile în asemenea biotehnologii; Sistemele model se vor realiza pe zambila de apă, iarba de baltă sau sorg; 5 — realizarea unor metode rapide şi ieftine de multiplicare a materialului vegetal folosind culturile de ţesuturi.

În privinţa procesului metanogen, cercetările au în vedere studiul aprofundat al biologiei metanogene a următoarelor specii: *Methanococcus mazei, Methanogeniun thermophilicum sp. nov., Methonomicrobium paynteri* sp. nov.; În privinţa algelor de cultură utilizate, a avut prioritate alga marină *Gracetaria tikvahlae* dar s-au folosit şi specii de Ulvo. O altă staţiune de la Sociallircle, Georgia este, de fapt, o fermă cu regim energetic integrat avînd 500 acri de pămînt cultivabil şi de păşunat şi 550 de vite pentru producţia de lapte. Bioreactoarele anaerobe produc biogaz şi 1 000 000 lb. solide/an, ca rezultat al digestiei metanogene. Biogazul pune în mişcare un set electromotor, care produce 500 000 kWh electricitate/an. Solidele rezultate în urma digestiei se folosesc drept aşternut pentru vaci în cazul stabulaţiei libere. Se realizează, de asemenea, recuperarea căldurii, conservarea apei, reutilizarea deşeurilor solide etc. Proiectul reduce în mod global cheltuielile anuale ale fermei cu 50 000 $. Staţiunea din Honolul şi Mani, Hawaii realizează un sistem integrat de manevrare a defectelor porcine. S-au instalat bioreactoare de digestie anaerobă la cîteva ferme de porci din Hawaii. Încărcarea şi timpul de retenţie hidraulică au fost optimizate pentru a se obţine producţia maximă de biogaz/unitate alimentată cu apele reziduale. Rezultatele obţinute sînt:

— un bioreactor anaerob cu o capacitate utilă de 30 m^3 a fost alimentat cu dejecte porcine cu un ritm total de încărcare de 0,85 kg/m^3/zi. Producţia s-a menţinut la 0,7 m^3 gaz/m^3 bioreactor/zi. Biogazul a fost folosit pentru deshidratarea nămolului efluent; partea lichidă a fost pompată într-o păşune pentru vite, în timp ce solidele deshidratate au fost folosite drept îngrăşăminte naturale;

— a fost construit un bioreactor de 20 m^3 la Walalee Livestock Research Farm. Bioreactorul este conceput să funcţioneze într-un regim de timp de retenţie hidraulică de 2 zile, cu o alimentare de solide volatile totale de (8—10 g/l) şi cu un raport de recirculare a noroiului organic cu gunoi brut de 0,25.

— s-a realizat un bioreactor care încorporează reciclarea materialului organic şi care a atins un ritm de producere a gazului de 1,527 m^3 gaz/m^3 bioreactor/zi, la un raport de încărcare de 0,76—4,23 g solide volatile totale/l de efluent/zi. Biogazul obţinut conţine în medie 70% metan. Resturile solide de la fermentaţie se formează într-un ritm de 0,82—2,62 g solide totale/zi, fiind utilizate în scopuri agricole în calitate de îngrăşământ;

— s-a realizat un bioreactor de 120 m^3 pentru obţinerea biomasei algale în sistemul iazului de moară. Într-un regim de aerare de 6 h/zi pornind de la o încărcare de 0,097 g COD/l influent/zi şi 0,017 g azot amoniacal/l influent/zi s-a realizat o eficienţă de înlăturare de 94% pentru COD şi 98% pentru azotul amoniacal.

La Chicago, Illinois, se desfăşoară un amplu program de utilizare a bioreactoarelor de sinteză. Programul conduce la utilizarea unei cantităţi de 1 000 000 ft^3 de gaz de fermentaţie (metanogenă). Realizarea acestui program a fost posibilă prin utilizarea din 1964 a patru bioreactoare şi apoi a încă două seturi de cîte patru, în anii 1969 şi 1973. Producţia de metan a acestor bioreactoare este în momentul de faţă întrebuinţată în mod curent în scopuri menajere şi industriale fiind distribuită în reţeaua de consum a gazelor naturale. Din calculele efectuate pe baza experienţelor realizate la scară pilot, rezultă că se realizează 1 000 000 scf/zi de gaz metan excesiv (adică rămas după acoperirea necesarului energetic al instalaţiilor aferente pilotului producător), adică un venit de 593 000 $ an. Au fost considerate trei alternative de folosire a gazului metan fermentativ. Instalaţia pentru acţionarea turbinei generatoare de electricitate costă 2 500 000—3 000 000 $, deoarece necesită şi folosirea echipamentului de purificare a gazului. Maşina pentru combustie internă a fost considerată zgomotoasă şi greu de menţinut în funcţiune cu biogaz; mai mult, nu a existat o cerinţă suficientă de putere dirijată pe ax (aşa cum rezulta din proces) la nivelul pilotului, astfel încît acesta, deşi producător de energie, rămînea dependent de alte forme de energie, refiind, prin urmare, nici autonom nici productiv în suficientă măsură. Cea mai rentabilă a rămas, totuşi, soluţia cu boilerele cu ţevi de apă, din următoarele considerente:

— costul redus şi amortismentul rapid. Costul materialului şi al manoperei revenea la 870 000 $ cu o repartiţie anuală de 150 000 $; amortizarea proiectului se realiza în mai puţin de 3 ani;

— utilizarea totală a vaporilor de presiune redusă;

— în 1985, pilotul avea capacitatea de şapte generatoare de aburi de presiune ridicată, care au alimentat reţeaua cu aburi de presiune redusă printr-o staţie de reducere a presiunii. Au fost procurate două boilere de 35 000 lb/h (100 psig), unităţi autonome, prevăzute cu arzătoare capabile să utilizeze gazul obţinut din bioreactoare, avînd caracteristici constructive adecvate compoziţiei acestuia. Interesantă este şi staţia de la Hagersto, Maryland. Procesul a fost pus la punct în anul 1980 cu un timp de retenţie scurt, care, în prima etapă, aplică o fermentaţie aerobă, căreia îi urmează o digestie anaerobă. Întregul procedeu are un timp de retenţie de numai 9 zile. Acest tratament rapid este posibil prin folosirea unor temperaturi ridicate, de 35—40°C. Bioreactorul aerob al procesului dual îşi menţine temperatura prin simplă injecţie a oxigenului în bioreactor, datorită folosirii unui microorganism mezofil, menţinut prin hiperoxigenare într-o stare de creştere foarte rapidă şi continuă. În acest fel, se forţează metabolismul microbian spre o stare de hipertermie permanentă. Pilotul este alimentat cu 14 650 gall noroi secundar organic/zi. Suspensia este supusă mai întîi fermentaţiei aerobe timp de o zi. Apoi, se injectează în bioreactor oxigen (20 ft^3/min cu o agitare rotativă acţionată de un motor de 25 CP cu o turaţie de 32,2 rot/min. care asigură un transfer de 65% al oxigenului către suspensie). În timpul rămînerii sale în reactor, materialul atinge temperatura de —50°C pornind de la + 24°C. Acest noroi este apoi pompat într-un bioreactor anaerob care lucrează la 35—40°C, timp de 8 zile. Compoziţia gazului de fermentaţie obţinut este 65% metan, 33% bioxid de carbon şi 1,6% oxigen. Datorită combinării celor două tipuri de fermentaţie, a temperaturilor de lucru ridicate şi a timpului total de retenţie foarte scăzut, procedeul permite prelucrarea unei cantităţi de material organic de trei ori mai mare decît orice alt procedeu, în acelaşi timp. Datorită rentabilităţii sale, chiar şi considerînd posibilitatea purificării metanului (dar implicit şi posibilitatea valorificării bioxidului de carbon) procedeul poate constitui baza obţinerii energiei electrice din metanul realizat prin bioconversia culturilor energetice de plop. Procedeul conduce şi la realizarea unor îngrăşăminte de mare utilitate pentru culturile energetice considerate. Chiar şi în forme sa actuală, procedeul constituie o sursă abundentă de îngrăşăminte. De asemenea, au mai fost dezvoltate biotehnologii integrate în multe alte localităţi ale S.U.A., cum ar fi: Columbia, Missouri — două; Conrad, Montana — una; Ithaca, New York — două şi Orma şi Chloe, West Virginia — cîte una. În toate cazurile, aceste combinaţii de biotehnologii au dus la realizarea unor economii mari, ceea ce a impus aceste sisteme ca fenomene economice viabile.

Intern. Bio-Energy Direct, and Handbook, 1984.

M. Z.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Legătura dintre structura unor hidrocarburi şi concentraţia atomilor de hidrogen în condiţii de piroliză. Scopul studiului a fost verificarea experimentală a problemei dacă există o legătură între structura unor hidrocarburi şi concentraţia hidrogenului atomic. Cercetările au fost efectuate pe cinci hidrocarburi C_{10} şi 11 hidrocarburi aromatice. S-a lucrat cu un reactor tubular din cuarţ, în domeniul de temperaturi 890—1120 K. Ca diluant s-a folosit heliu purificat. Analiza produselor s-a efectuat prin cromatografie de gaze. Deoarece constanta de viteză pentru reacţia: $H + D_2 \rightarrow HD + D$ este cunoscută, concentraţia hidrogenului atomic poate fi determinată prin urmărirea vitezei de îmbogăţire în HD, format la piroliză. Din valoarea concentraţiei în atomi de hidrogen, dependenţa acesteia de temperatură, raportul H_2/HD şi concentraţia (evaluată) în radicali metil se pot face deducţii calitative cu privire la desfăşurarea reacţiei şi la reactivitatea diferitelor legături C—H. Spectrele de produse obţinute sînt interpretate pe baza unui mecanism prin catene lungi. Aceasta înseamnă că numai etapele de transfer de catenă, cum sînt reacţiile de transfer de atomi H, sînt determinante pentru reacţie. Atomii H şi mici radicali de hidrocarburi sînt suporturi de catenă determinante. Cele două serii de cercetări — una cu hidrocarburi C_{10} şi cealaltă cu hidrocarburi aromatice monociclice şi biciclice — nu au dat indicaţii semnificative cu privire la reacţii cu hidrogen bimoleculare, în sensul unei „simproporţionări", respectiv „disproporţionări moleculare".

ZIEGLER, U., ONDRUSCHKA, B., ZIMMERMANN, G. şi HEINRICH, K., H., Chem. Tech. (Leipzig), **38**, nr. 8, aug. 1986, p. 321—324.

E.B.

Efectul dinamicii solvatării asupra reacţiilor fotochimice în soluţie. În multe reacţii fotochimice sau fotofizice în soluţie, viteza de relaxare electronică este de acelaşi ordin de mărime ca viteza de relaxare a solventului. În aceste situaţii, viteza de relaxare electronică poate depinde critic de mersul relaxării solventului. Experimente recente de spectroscopie laser au arătat indubitabil importanţa dinamicii solvatării şi au pus în evidenţă calitativ unele aspecte noi ale efectelor solventului. Unele dintre aceste efecte nu pot fi explicate prin teoriile tradiţionale ale tranziţiei de stare, care admit că solventul este în echilibru cu deplasarea reacţiei în fiecare etapă. Studii recente au indicat de asemenea o infirmare aparentă a teoriei lui Kramers pentru dependenţa de viscozitate a vitezelor acestor procese ultrarapide. În lucrare sînt prezentate noi calcule teoretice asupra efectelor dinamicii solvatării nonechilibru privind vitezele de reacţie a acestor procese. Este luat în consideraţie „efectul de memorie" al forţelor solventului asupra vitezei de reacţie, care poate avea un rol important în infirmarea teoriei lui Kramers.

BAGCHI, B., J. Indian Chem. Soc., **63**, nr. 1, ian. 1986, p. 168—178.

T.S.

Reflecţii asupra microdinamicii reacţiilor în fază solidă. Autorul dezbate acele rezultate experimentale şi consideraţii teoretice, din care se pot trage concluzii cu privire la microdinamica reacţiilor în fază solidă, la fenomenele care au loc la dimensiuni atomice. Pentru aceste procese legile fundamentale ale cineticii de reacţie sînt de asemenea valabile. Starea de tranziţie, reversibilitatea microscopică, produsele intermediare formate între starea iniţială şi cea finală, cît şi reactivitatea deosebită şi stabilitatea adesea surprinzătoare a acestora permit explicarea a numeroase fenomene găsite experimental, dar neinterpretate pînă acum.

SZABÓ, Z. G., Magy. Kémiai Folyóirat, **92**, nr. 7. iul. 1986, p. 289—293.

A.W.

Energii de legătură ale hidrurilor şi fluorurilor de azot şi fosfor. Măsurătorile recente ale energiilor de legătură în sistemele N—H şi P—H prin spectroscopie de masă cu fotoionizare au fost comparate cu calculele moderne ab initio şi o teorie semiempirică. S-a constatat o concordanţă bună, furnizînd o confirmare a nivelului de precizie al calculelor ab initio şi a corectitudinii esenţiale a parametrizării semiempirice. Totuşi, sistemele N—F şi P—F, care au fost de asemenea măsurate, sînt în mod curent dincolo de capacităţile unor asemenea calcule ab initio de calitate ridicată, iar tendinţele observate în energiile de legătură indică necesitatea altor parametrizări în abordarea semiempirică.

BERKOWITZ, J., GIBSON, S. T., GREENE, J. P., NESKOVIĆ, O. M. şi RUSCIĆ, B., Croat. Chem. Acta, **59**, nr. 3, 25 iul. 1986, p. 513—526.

A.W.

Structura moleculară şi cristalină a bromurii de flutropiu. Reprezentarea grafică a structurii esterului acidului benzilic cu bromura de (8 n)-8-(2-fluoretil)-3α--hidroxi-1α-H, 5α-H-tropaniu (bromura de flutropiu, Ba598 Br) pune în evidenţă faptul că pentru ambele grupări fenil numai una a fost reprezentată. Analiza structurală dovedeşte configuraţia la atomul de azot, gruparea fluorură de etil avînd o poziţie axială faţă de ciclul piperidinic. Ciclul piperidinic este în formă de scaun şi ciclul pirolidinic are o conformaţie de plic; şapte atomi de carbon din ciclu pot astfel să aibă o configuraţie de baie. Distanţele de legătură şi unghiurile de legătură ale moleculei corespund în cadrul limitelor de eroare a valorilor găsite pentru compuşi similari. Structura constă în cationi moleculari, anioni de brom şi molecule de apă. Aceste particule sînt aranjate paralel cu planul ac în straturile duble moleculare în aşa mod încît partea frontală a stratului poartă grupări fenilice hidrofobe. Coeziunea în strat dublu este dovedită prin legături de hidrogen. Greşelile de lipire în aranjarea unor astfel de straturi conduc, în mod tipic, la imperfecţiuni ale reţelei.

KIEL, G., Arzneim. Forsch./Drug Res., **36**, nr. 8, aug. 1986, p. 1166—1168

M.M.

Simularea Monte Carlo a topiturilor de halogenuri alcaline pentru toate combinaţiile de cationi şi anioni. Autorii au efectuat simularea pe calculator a topiturilor de halogenuri alcaline prin metoda Monte Carlo, în toate cuplările de ioni posibile. Pe baza caracterului strict identic al deducerii potenţialelor aplicate, precum şi al condiţiilor diferitelor simulări, ei au studiat diferenţele structurale, respectiv tendinţele manifestate în diversele grupe pe funcţiile g(r) de corelări de cupluri. Ei au stabilit că structura sărurilor cu cationi diferiţi este izomorfă, dacă unitatea de distanţă este aleasă ca sumă a razelor anionului şi cationului. În grupele cu anionul comun, coordinaţia se schimbă de la tetraedrică la cea octaedrică, de la Li^+ spre Cs^+. Rezultatele arată o concordanţă de principiu cu datele experimentale disponibile, precum şi cu simulările efectuate pe cîteva topituri şi utilizînd alte potenţiale.

BARANYAI, A., RUFF. I. şi McGREEVY. R. L., Magy. Kém. Folyóirat, **92**, nr. 8, aug. 1986. p. 351—358.

A.W.

Spectroscopie vibraţională în infraroşul apropiat. Spectrele vibraţionale în IR apropiat prezintă o înaltă selectivitate pentru grupele CH, NH şi OH. Influenţele factorilor învecinaţi asupra proprietăţilor chimice şi fizice ale acestor grupe sînt indicate cu o deosebită sensibilitate. Pentru analizele cantitative se manifestă un interes pe plan mondial în utilizarea instrumentelor de NIR (IR apropiat) bazate pe calculatoare. Chiar probele netransparente sau puternic difuze sînt analizate în mod nedestructiv prin tehnici de reflectanţă difuză. La metodele cele mai avansate, excitaţia prin lasere colorate înlocuieşte sursele convenţionale şi monocromatorii mai puţin eficienţi. Cu creşterea energiei de excitare în NIR, comportarea vibraţională trece de la moduri normale la moduri locale. Modurile locale au un rol cheie în înţelegerea proceselor fotochimice selective la legături. Studiul modurilor locale va contribui atît la căutarea coordinatelor de disociere, cît şi la înţelegerea acelor procese care dirijează reacţiile prin secvenţa lor şi prin scara de timp a lor.

SALZER, R., Z. Chem., **26**, nr. 8. aug. 1986, p. 275—284.

A.W.

Conductivitatea unor săruri de litiu în sisteme mixte de solvenţi cu permitivitate mare şi solvenţi cu viscozitate mică. În prezenta lucrare este comparată comportarea la conductanţă în sisteme mixte de solvenţi cu permiti-

vitate mare şi solvenţi cu vîscozitate mică. Ca solvenţi cu permitivitate mare au fost folosiţi carbonat de propenă (CP), sulfolan (S) şi dimetilsulfoxid (DMSO) iar drept solvenţi cu viscozitate mică s-au utilizat 1,2-dimetoxietan (DME) şi tetrahidrofuran (THF). Sărurile electrolitice au fost $LiClO_4$ şi $LiPF_4$, din care s-au preparat soluţii în amestecuri de solvenţi în concentraţii de 1 mol. dm^{-3}. Conductivitatea molară a 1 mol. dm^{-3} $LiClO_4$ în CP—DME, S—DME şi DMSO—DME este în funcţie de concentraţia de DME (m/e) în solvent. Ea devine maximă la 40—80 m/o DME, pentru oricare sistem. Creşterea conductivităţii este explicată calitativ printr-o combinare favorabilă a permitivităţii mari manifestată de CP, S şi DMSO cu viscozitatea mică a DME. Prin faptul că viscozitatea soluţiei descreşte cu concentraţia de DME, într-o soluţie cu conţinut relativ mic de DME, mobilitatea ionică, sau conductanţa ionică, creşte cu conţinutul de DME în solvenţi. Pe de altă parte, faptul că permitivitatea descreşte de asemenea cu conţinutul de DME conduce la o creştere a gradului de asociere ionică, care cauzează o descreştere a conductivităţii, în special în soluţii cu conţinut mare de DME. Deci sînt prezente compoziţii optime de solvent pentru conductanţa unor asemenea sisteme electrolitice mixte. Există o diferenţă în ordinea conductivităţii maxime a soluţiilor de $LiClO_4$ în sisteme conţinînd DME şi sisteme conţinînd THF. Această diferenţă în ordinea conductivităţii maxime între DME şi THF este explicată prin interacţiunile ion-solvent, exprimate în general prin proprietăţile de donor şi acceptor ale solventului. Conductivităţile în soluţii de $LiPF_6$ sînt mai mari decît în soluţii de $LiClO_4$, mai ales în cazul soluţiilor cu conţinut mare de DME. Caracteristicile ciclului încărcare-descărcare ale electrodului de Li în S—DME/$LiPF_6$ şi în DMSO—DME/$LiPF_6$ sînt mult superioare celor în soluţii conţinînd $LiClO_4$. Soluţiile de $LiPF_6$ în sisteme de solvenţi adecvaţi pentru conductivităţi electrolitice mari sînt foarte interesante pentru folosirea în practică ca electroliţi pentru baterii cu Li care lucrează la temperatură ambiantă.

MATSUDA, Y., MORITA, M. şi TACHIHARA, F., Bull. Chem. Soc. Jpn., **59**, nr. 6, ian. 1986, p. 1967—1973.

E.B.

Potenţialul de membrană ca un agent de cuplare pentru fotofosforilarea prin membrana artificială conţinînd bacteriorodopsină şi ATP. Se discută cinetica în stare statică şi proprietăţile termodinamice ale unui sistem fotosintetic „minimal" conţinînd două pompe diferite de protoni în membrana artificială planară. Pompa de protoni activată de lumină, modelată după bacteriorodopsină (bR) şi poma de protoni utilizînd ATP, modelată după Neurospora ATP-ază au interacţionat numai prin fotopotenţialul comun dezvoltat de bR. În starea statică a sistemului cuplat iluminat au fost calculate următoarele proprietăţi prin metoda diagramei Hill: fluxul fotonic pentru fiecare macromoleculă, fotopotenţialul, forţa efectivă totală, eficienţa stocării de energie liberă, eficienţa utilizării energiei libere luminoase, producerea de entropie şi schimbul de energie de adenilat în compartimentul intern.

JURETIĆ, D. şi SOKOLIĆ, F., Croat. Chem. Acta, **59**, nr. 3, 25 iul. 1986, p. 599—615.

A.W.

Descrierea fenomenelor de adsorbţie în structura microporoasă a cărbunilor activi. Se prezintă metodele de determinare ale parametrilor care caracterizează structura microporoasă a cărbunilor activi, cu utilizarea ecuaţiilor din cadrul teoriei umplerii volumice a porilor. Cu ajutorul ecuaţiilor deduse pe baza datelor experimentale se face descrierea analitică a izotermei de adsorbţie a vaporilor pe cărbunii activi. Ecuaţiile propuse pot fi utilizate în proiectarea utilajelor pentru procesele legate de adsorbţie pe cărbunii activi.

CHOMA, J. şi JANKOWSKA, H., Przem. Chem., **65**, nr. 1, ian. 1986, p. 39—41.

G.G.

Cinetica adsorbţiei agenţilor activi de suprafaţă. Adsorbţia agenţilor activi de suprafaţă din soluţii la interfaţa alumină—apă, a fost studiată ca o funcţie de timp. Procesul pare să fie complet în circa 20 minute. S-a încercat înţelegerea mecanismului fenomenului de adsorbţie. Din datele cinetice s-a determinat coeficientul de difuziune al micelelor agentului activ de suprafaţă. Se constată că valorile coeficientului de difuziune cresc sistematic cu creşterea lungimii catenei agentului activ de suprafaţă. Se propune o ecuaţie empirică ce concordă bine cu datele cinetice.

GHOSH, L., DAS, K. P. şi CHATTORAJ, D. K., J. Ind. Chem. Soc., **63**, nr. 1, ian. 1986, p. 144—148.

T.S.

Cinetica clorurării acetonei. Se prezintă o analiză cinetică completă a clorurării acetonei, care cuprinde determinarea constantelor de viteză pentru fiecare dintre etapele principale ale procesului incluzînd clorurarea mono- şi 1,1-dicloracetonei, clorurarea hidroxiacetonei, clorurarea şi transpoziţia catalizată de baze a 1,1-dihidroxiacetonei. Sînt date valorile *p*Ka ale hidroxiacetonei şi ale monocloracetonei. De asemenea se dau valorile constantelor de viteză pentru hidroliza cloracetonei şi 1,1-dicloracetonei. Aceste reacţii nu par să fie substituţii S_N ci se produc probabil printr-o adiţie a hidroxilului, care este urmată de o substituţie intramoleculară.

GUTHRIE, J. P. şi COSSAR, J., Can. J. Chem., **64**, nr. 6, iun. 1986, p. 1250—1266.

T.S.

Cinetica şi mecanismul dezaminării oxidative a aminelor de către coenzima PQQ. Noua coenzimă PQQ {(acid 4,5-dihidro-4,5-dioxo-1H-pirolo [2,3-f] chinolin-2,7,9-tricarboxilic}, metoxantină)) a fost iniţial descoperită şi identificată în metanol-dehidrogenaze ale bacteriilor metilotrope. Ca sistem-model de amino-oxidaze, autorii au demonstrat deja dezaminarea oxidativă, intensificată miscelar, a aminelor, catalizată de coenzima PQQ prin transferul a doi electroni de la amină la oxigen molecular. În prezenta lucrare, ei au demonstrat cinetica dezaminării oxidative a aminelor de către PQQ şi analiza produselor provenite de la PQQ redus, în vederea elucidării mecanismului reacţiei în condiţii anaerobe. S-a stabilit că reacţia este de ordinul unu în raport cu apariţia PQQ redus şi cu concentraţia totală de amină. Ordinea reactivităţii aminelor s-a dovedit a fi: primară «secundară» terţiară. Lucrîndu-se cu benzilamină deuterată, α, α-dideuterobenzilamină, s-a constatat la oxidare un mare efect izotopic cinetic (k_H/k_D = 7,24), ceea ce indică scinderea legăturii C—H drept etapă determinantă de viteză. În încercarea de a izola compusul redus al PQQ din reacţia dintre PQQ cu o amină s-a găsit formarea a două tipuri de PQQ redus: un produs principal, identic cu $PQQH_2$ (chinol), şi un produs secundar, considerat a fi de tip aminofenol, deşi aceste produse nu au putut fi separate, din cauza instabilităţii lor. Pe baza rezultatelor obţinute, se consideră că mecanismul reacţiei de oxidare a aminelor de către PQQ constă în adiţia covalentă a aminei la chinonă, cu formarea carbinol-aminei drept intermediar, urmată de îndepărtarea α-protonului, determinantă de viteză.

ITOH, S., KITAMURA, Y., OHSHIRO, Y. şi AGAWA, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., **59**, nr. 6, iun. 1986, p. 1907—1910.

E.B.

Cercetări cinetice cu privire la dehidrociclizarea n-hexanului pe un catalizator de oxid de crom—oxid de aluminiu. 1. Cercetări preliminare asupra modelului de reacţie. Dehidrociclizarea n-alcanilor se efectuează cel mai bine pe un sistem catalitic format din oxid de crom pe oxid de aluminiu γ, care trebuie dotat alcalin în vederea evitării unei izomerizări de schelet. În pregătirea unei modelări cinetice cu privire la reacţie, s-au dovedit utile anumite cercetări, consideraţii asupra echilibrului de reacţie, măsurători de adsorbţie şi testări în reactorul pulsat. Din entalpiile de formare standard rezultă că aromatizarea *n*-hexanului pe sistemul catalitic $Cr_2O_3-\gamma\text{-}Al_2O_3$ dotat alcalin se desfăşoară peste o barieră de potenţial la hexatriene, care se micşorează, însă, cu creşterea temperaturii. Din măsurătorile de adsorbţie se deduce că produsele finale ale reacţiei consecutive de dehidrociclizare a *n*-hexanului, anume benzenul şi hidrogenul,

sînt chimisorbiţi reversibil de catalizator, la temperatura camerei. Cercetările cu reactorul pulsat au arătat că o asemenea chimisorbţie reversibilă la temperatura camerei poate fi considerată şi pentru *n*-hexan şi pentru *n*-hexene, formate intermediar. Deoarece viteza procesului de sorbţie (adsorbţie şi desorbţie) este foarte mare, reacţiile care au loc la suprafaţă devin determinante pentru reacţia de dehidrociclizare. Pentru modelarea cinetică, trebuie considerată reacţia consecutivă: *n*-hexan—*n*-hexene—*n*-hexadiene—*n*-hexatriene-ciclohexadiene—benzen. Compuşi intermediari apar ca amestec de toţi izomerii de dublă legătură şi *cis-trans*. Pentru fiecare treaptă a reacţiei, determinante de viteză sînt reacţiile la suprafaţă.

SAFFET, W., BALZER, L., GRÜNERT, W., VIEWEG, H.—G. şi NOWAK, S., Chem. Tech. (Leipzig), **38**, nr. 8, aug. 1986, p. 324—328.

E.B.

Hidroliza catalizată de baze a clorurii de acetilcolină în prezenţă de agenţi tensioactivi anionici şi neionici. Hidroliza clorurii de acetilcolină este mult studiată prin experimentări cinetice modelare în vederea prezicerii stabilităţii produsului, precum şi în legătură cu stabilitatea chimică şi cea enzimatică a acestuia. În lucrare au fost efectuate studii cinetice cu privire la hidroliza catalizată de baze a clorurii de acetilcolină în prezenţă de agenţi tensioactivi anionici, neionici sau micele mixte de agenţi tensioactivi anionici şi neionici. Viteza de hidroliză a fost determinată spectrofotometric prin viteza de dispariţie a clorurii de acetilcolină, la *p*H constant şi 25°C, prin stabilirea concentraţiei produsului. S-a constatat că adăugarea de heptaetilen-glicol-dodecil-eter (HED) la concentraţii mai mari de concentraţia micelară critică (cmc) cauzează o creştere a vitezei aparente de reacţie, v_{ap} care exprimă două viteze de reacţie: viteza în fază luminoasă, v_f, şi viteza în fază miscelară, v_m. Creşterea v_{ap} se datoreşte creşterii lui v_m. La adăugarea de dodecil-sulfat de sodiu (SDS), constanta de viteză aparentă, k_{ap}, se menţine aproximativ constantă la concentraţii mai mici de cmc şi descreşte la concentraţii mai mari de cmc. Adăugarea unor micele mixte SDS-HED conduce la descreşterea de k_{ap} atunci cînd fracţia molară a SDS descreşte. În aceste cazuri, descreşterea de v_{ap} se datoreşte descreşterii atît a v_f cît şi a v_m. Rezultatele sînt explicate în termeni a doi parametrii: distribuţia clorurii de acetilcolină între faza apoasă şi cea micelară şi efectul electrostatic la suprafaţa micelelor, şi anume: descreşterea vitezei în soluţie apoasă este datorită descreşterii clorurii de acetilcolină în fază apoasă, iar descreşterea vitezei în fază micelară este datorită faptului că apropierea ionilor OH^- de clorura de acetilcolină este suprimată prin repulsia electrostatică a micelelor încărcate negativ, OH^- şi DS^-, la suprafaţa micelelor, ceea ce este în concordanţă cu teoria Gouy-Chapman.

NAGAGAKI, M. şi YOKOYAMA, S., Bull. Chem. Soc., Jpn., **59**, nr. 6, iun. 1986, p. 1925—1930.

E.B.

Cataliza selectivă de formă în zeoliţi. Una din sarcinile esenţiale ale catalizei este conducerea selectivă a reacţiilor chimice. Noi perspective pentru conducerea selectivă a reacţiilor se datoresc în ultimul timp dezvoltării zeoliţilor. Astfel, anumiţi zeoliţi, pe lîngă alte avantaje, permit şi catalize selective de formă. În mod puternic simplificat, cataliza selectivă de formă poate fi considerată o combinaţie a efectului de sită moleculară cu cataliza eterogenă. Selectivitatea de formă poate apare atunci cînd porii catalizatorului au dimensiuni similare celor ale moleculelor sau stărilor de tranziţie participante la reacţie. Pînă în prezent sînt folosiţi aproape exclusiv zeoliţi cu pori pînă la circa 0,7 nm lăţime. Sînt date diferite exemple de selectivitate de formă. Este discutată clasificarea reacţiilor selective de formă după Weisz şi Csicsery şi sînt analizate unele exemple ilustrative de selectivitate de formă pe baza transferului de masă împiedicat şi de selectivitate de formă care nu se bazează pe un efect de transfer de masă. De asemenea sînt prezentate cîteva concepte noi legate de formarea cocsului şi selectivitatea de formă, efectul de cuşcă, problema existenţei selectivităţii de formă în faujasite, controlul traficului molecular („molecular traffic control"), problema posibilităţii existenţei catalizei selective de formă pe suprafaţa exterioară. Pentru influenţarea selectivităţii de formă, există o serie de măsuri, dintre care sînt discutate pe larg: alegerea zeoliţilor şi măsurile care trebuie luate la sinteza unor compuşi şi modificarea zeoliţilor după sinteză. Proprietăţile de selectivitate de formă ale zeoliţilor pot fi caracterizate cu ajutorul unor reacţii catalitice. Exemplul cel mai cunoscut este determinarea indicelui de constrîngere (*CI* = „Constraint Index"). Pentru determinarea indicelui, se efectuează reacţia dintre *n*-hexan şi 3-metilpentan, în raport 1 : 1, pe o formă acidă a zeolitului, indicele fiind definit ca raportul celor două constante de viteză de ordinul unu: $CI = k_{n-hx}/k_{3-M-pn}$. O altă reacţie-test, care răspunde cerinţelor în mod aproape ideal, este izomerizarea şi hidrocracarea *n*-alcanilor cu catenă lungă; aceasta se desfăşoară pe catalizatori bifuncţionali. Mai sînt menţionate şi alte reacţii-test indicate în literatură. care pot da informaţii cu privire la structura porilor unor catalizatori zeolitici acizi sau bifuncţionali.

WEITKAMP, J., ERNST, ST., DAUNS, H. şi GALLEI, E., Chem.—Ing.—Tech., **58**, nr. 8, aug. 1986, p. 623—632.

E.B.

Studiul prin spectroscopie în IR a interacţiunii de suprafaţă pe catalizatori de Pd dintre H_2 şi CO_2. Autorii au studiat adsorbţia dioxidului de carbon şi interacţiunea sa de suprafaţă cu hidrogenul, pe catalizatori de Pd aplicaţi pe SiO_2, Al_2O_3, TiO_2 şi MgO. La 300 K nu s-a observat încă disocierea CO_2, care a fost însă pusă în evidenţă la 423 K. Conform determinărilor de adsorbţie pe diverşi catalizatori de Pd, cu excepţia Pd/SiO_2, hidrogenul a favorizat în mare măsură fixarea CO_2. Gradul de adsorbţie a crescut cu presiunea amestecului de $H_2 + CO_2$, precum şi cu temperatura, pînă la 423 K. Prin măsurători spectroscopice în IR. autorii au stabilit că, la interacţiunea de suprafaţă dintre H_2 şi CO_2, se formează CO adsorbit şi ioni de formiat. Pe Pd/Al_2O_3, energia de activare aparentă a ionului de formiat a fost găsită de 16,2 kJ/mol. Pe Pd/SiO_2 nu a fost observată adsorbţie promovată, fiind identificat numai CO adsorbit. Acest fenomen nu a fost constatat pe suportul ca atare, adică în absenţa Pd-lui. Spectrul CO adsorbit în cursul interacţiunii diferea de spectrele găsite la adsorbţia CO. Se pare că, în prezenţa hidrogenului, se formează o hidrură a carbonilului de Pd. În reacţia de suprafaţă, formarea CO adsorbit necesită mai mulţi atomi de Pd învecinaţi. În cursul interpretării rezultatelor s-a tras concluzia că ionii de formiat se localizează pe suport. O cale posibilă a formării lor este aceea că hidrogenul activat pe Pd migrează pe suport şi reacţionează cu carbonul.

ÉRDÖHELYI, A., LANCZ, M. şi SOLYMOSI, F., Magy, Kém. Folyóirat, **92**, nr. 7, iul. 1986, p. 302—310.

A.W.

Acţiunea proprietăţilor electrice ale TiO_2-suport asupra hidrogenării CO şi CO_2 pe catalizatori de Rh pe suport. Autorii au studiat, în funcţie de proprietăţile suportului din TiO_2 de tip n, hidrogenarea CO şi CO_2 pe catalizatorul de Rh. Suportul din TiO_2 a fost dopat cu cationi avînd valenţe mai mici şi mai mari. S-a stabilit că modificarea conductibilităţii electrice a TiO_2 influenţează asupra activităţii catalitice a Rh. Viteza raportată la atomii de metal superficiali a formării de metan a crescut considerabil în urma încorporării în reţeaua de TiO_2 a ionilor W^{6+}, care a mărit conductibilitatea electrică a suportului cu 1—2 ordine de mărime. Doparea cu ioni cu valenţa mai mică (Mg^{2+}, Al^{3+}), care exercită o influenţă mai mică asupra conductibilităţii electrice a suportului din TiO_2, a provocat o variaţie minoră a activităţii specifice a Rh. Autorii au arătat că doparea suportului din TiO_2 are o influenţă similară şi asupra disproporţionării CO. Acţiunea favorabilă a dopării cu ioni W^{6+} a fost atribuită transferului electronic sporit din TiO_2 în Rh, ceea ce promovează disocierea CO. Se consideră că rezultatele constituie o dovadă a existenţei şi a rolului interacţiunii electronice între catalizatorul metalic şi suportul din TiO_2.

TOMBÁCZ, I., KOSZTA, J. şi SOLYMOSI, F., Magy. Kém. Folyóirat, **92**, nr. 8, aug. 1986, p. 373—380.

A.W.

Modele pentru descrierea vitezei de pierdere a catalizatorilor de platină—rodiu în procesul de oxidare a amoniacului. Vitezele de pierdere de masă ale catalizatorilor de platină—rodiu în procesul de oxidare a amoniacului

variază în funcţie de durata de lucru şi de parametrii de lucru ai catalizatorului. Aceşti parametri, la rîndul lor, sînt în funcţie de tipul tehnologiei de fabricaţie şi de poziţia ocupată de sita de Pt—Rh în pachetul de catalizator. Vitezele de pierdere a masei de catalizator sînt descrise cu ajutorul unui model matematic statistic, bazat pe o tehnică de măsurători originale propus de autori. Ecuaţiile obţinute pot fi utilizate în proiectarea reactoarelor industriale pentru oxidarea catalitică a amoniacului.

ZABRZESKI, J. şi SMYSLONY, R., Przem. Chem., 65, nr. 3, mart. 1986, p. 134—135.

G.G.

Prepararea catalizatorilor cu impregnarea suportului în strat fluidizat. S-a stabilit că, în vederea obţinerii catalizatorilor care urmează să fie folosiţi în procese chimice bazate pe fluidizare, procedeul cel mai indicat de preparare (impregnare a suportului) se realizează de asemenea în strat fluidizat. Experimentările de impregnare în strat fluidizat s-au făcut la scară de laborator, într-o instalaţie de fluidizare, în care s-a fluidizat suportul (argilă bentonitică, cu suprafaţa specifică de 104 m^2/g, cu granulaţia de 0,02—0,06 cm), peste care s-a introdus, prin stropire, soluţia de impregnare ($CuCl_2$ şi KCl). Procedeul produs asigură o mare uniformitate a impregnării şi elimină faza de uscare a catalizatorilor, necesară în cazul procedeelor uzuale.

CZARNY, Z. şi ZUROWSKI, K., Przem. Chem., 65, nr. 3, mart. 1986, p. 131—133.

G.G.

Formarea metanolului şi a metanului în hidrogenarea catalitică a bioxidului de carbon, pe catalizatori de Pd pe suport. Autorii au studiat hidrogenarea CO_2 pe catalizatori de Pd aplicaţi pe suport de Al_2O_3, TiO_2, SiO_2 şi MgO, în sistem dinamic, la presiunea de 1 şi 9,5 atm. Pentru comparaţie, în aceleaşi condiţii experimentale, autorii au studiat şi hidrogenarea CO. O atenţie deosebită a fost acordată identificării compuşilor intermediari formaţi în cursul reacţiei, pe suprafaţa catalizatorului. Hidrogenarea CO_2 are loc cu o viteză măsurabilă peste 520 K. Reiese din rezultate că gradul de dispersie a Pd influenţează în mod hotărîtor direcţia reacţiei $H_2 + CO_2$. Pe proba de Pd cu gradul de dispersie mare, produsul principal al reacţiei, la presiunile cercetate de autori, a fost metanul. în timp ce pe proba cu dispersitatea mică, produsul principal era CO (la 1 atm), respectiv metanolul (la 9,5 atm). Spectrele în IR ridicate în cursul reacţiei (la presiunea de 1 atm) demonstrează că, pe suprafaţa catalizatorului, se formează grupe de CO şi de formiat multiplu legate. Experienţele au arătat că, în cursul reacţiei, se formează şi carbon superficial. Din comportarea la temperaturi diferite a grupei de formiat superficiale, autorii au tras concluzia că ea nu are un rol decisiv pe catalizatorul de Pd la sinteza hidrocarburilor. Pe baza vitezelor de reacţie raportate la atomul de metal superficial, Pd/TiO_2 s-a dovedit a fi catalizatorul cel mai activ al hidrogenării CO_2. După sugestia autorilor, treapta cea mai importantă a metanării CO_2 este disocierea CO adsorbit. Activitatea deosebită a Pd/TiO_2 este interpretată de autori prin interacţiunea electrică care are loc între TiO_2 şi Pd, aceasta influenţînd legarea moleculelor chimisorbite şi reactivitatea lor. În ce priveşte sinteza metanolului (la presiunea de 9,5 atm), rezultatele autorilor nu par să confirme concepţia conform căreia metanolul s-ar forma direct din CO_2.

ERDÖHELYI, A., PÁSZTOR, M. şi SOLYMOSI, F., Magy. Kém. Folyóirat, 92, nr. 7, iul. 1986, p. 311—321.

A.W.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea polarografică şi fotometrică a urmelor de iod în arseniura de galiu. A fost pusă la punct o nouă metodă de dozare a urmelor de iod în arseniura de galiu monocristalină şi pulbere, bazată pe descompunerea pirohidrolitică a probei într-o nacelă de cuarţ sau corindon, la temperatura de 560—580°C, într-un curent de vapori de apă. În vaporii de apă, condensaţi la ieşirea din aparatul de pirohidroliză, se dozează iodul fie fotometric (λ = 575 nm), fie polarografic. Se apreciază că dozarea polarografică este mai uşoară şi mai rapidă.

NOVAK, J., VYHLIDKA, P. şi FLASAROVA, M., Chem. Prum., 36, nr. 4, apr. 1986, p. 184—187.

G.G.

Determinarea spectrofotometrică simultană a ionilor de fier(III) şi de cupru(II). Autorii au elaborat o metodă spectrofotometrică pentru determinarea ionilor de Fe(III) şi de Cu(II) prezenţi simultan, care se bazează pe reacţia de formare de complecşi între cei doi ioni metalici şi ionul de salicilat. În cursul măsurătorilor făcute în mediul cu *p*H cuprins între 5 şi 9,2, raportul dintre concentraţia ionilor de cupru şi de fier poate fi între 0,5 şi 100. Dincolo de aceste limite, metodele clasice se pot utiliza în mod mai avantajos. Determinarea este efectuată la maximul de absorbţie al complecşilor de metale; în cazul *p*H = 5, la lungimile de undă 401, 740 (cele două maxime ale complexului de cupru), precum şi la 475 nm (maximul complexului de fier), iar în cazul *p*H = 9,2, la 430 (complexul de fier), respectiv la 654 nm (complexul de cupru).

PETHÖ, G. şi SZÁSZ, GY., Magy. Kém. Folyóirat, 92, nr. 8, aug. 1986, p. 380—383.

A.W.

Determinarea directă prin absorbţie atomică a molibdenului din soluţii fluorhidrice cu conţinut de titan tantal, wolfram şi nichel. S-a studiat influenţa prezenţei unei serii de impurităţi metalice (Ti, Ta, W, Ni) asupra operaţiei de determinare a molibdenului prin absorbţie atomică, din soluţii de acid fluorhidric şi acid azotic. S-a stabilit că interferenţele datorate elementelor însoţitoare pot fi eliminate practic total prin folosirea unor substanţe cu rolul de tampon spectral (H_3PO_4, NaF, soluţie de Al în H_3PO_4). A fost pusă la punct o nouă metodă rapidă de determinare a molibdenului din aliaje complexe prin absorbţie atomică, caracterizată prin simplitate şi precizie.

MIHAILOVA, M. şi ANGHELOVA, T., Him. Ind. (Sofia), 58, nr. 6, iun. 1986, p. 261—263.

G.G.

CHIMIE ANORGANICĂ

Producerea de oxid de carbon prin scindarea termică directă a dioxidului de carbon la temperatură ridicată. În ultimii ani au fost efectuate numeroase investigaţii pentru conversia şi stocarea unor energii primare, cum este energia solară. Dioxidul de carbon, CO_2, pare să fie un bun candidat cu privire la aplicaţiile potenţiale ale combustibilului gazos CO, care poate fi obţinut prin scinderea termică directă a CO_2. Prezentul studiu demonstrează posibilitatea de producere a CO prin scindarea termică directă a CO_2 la temperatură ridicată şi extragerea oxigenului cu ajutorul unei membrane semipermeabile. Folosind dioxid de zirconiu stabilizat cu oxid de calciu, cu compoziţie molară 0,9 ZrO_2—0,1 CaO, ca membrană semipermeabilă pentru oxigen, s-au obţinut 100—200 cm^3h^{-1} de CO, la 1960 K, pentru un consum de CO_2 de 1000 cm^3h^{-1}. Variaţiile fluxului de CO dezvoltat în reacţie funcţie de temperatura celulei şi diferenţa $\Delta\ pO_2^{1/4}$, sînt în concordanţă cu variaţiile teoretice deduse din ecuaţia generală pentru transportul electrochimic în dioxid de zirconiu stabilizat. Diferiţi parametri pot conduce la o creştere a cantităţilor de CO produs, în cazul unei membrane semipermeabile ar fi o grosime mai mică şi/sau o arie mai mare de permeabilitate. Eficienţa procesului pare să fie limitată direct de viteza mică de permeabilitate a oxigenului prin materialul folosit ca membrană selectivă pentru oxigen. Sînt în curs investigaţii cu o soluţie solidă a sistemului Z_rO_2—CeO_2—Y_2O_3, care este caracterizat printr-o mai mare semipermeabilitate pentru oxigen.

NIGARA, Y. şi CALÈS, B., Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, nr. 6, iun. 1986, p. 1997—2002.

E.B.

Cinetica procesului de dizolvare a clorurii de sodiu tehnice. S-a studiat viteza de dizolvare a NaCl tehnice, în condiţii hidrodinamice şi la nivele de concentraţii corespunzătoare celor de preparare a saramurii pentru procesul industrial de fabricare electrolitică a clorului şi sodei caustice prin electroliza soluţiilor de NaCl. S-au urmărit experimental: dizolvarea faţetelor cristaline (100); dizolvarea unei şarje de cristale sub agitare; dizolvarea unui strat de cristale în procesul de dozare continuă a sării şi a solventului. Pe baza datelor obţinute, s-au determinat coeficienţii de transfer de masă pentru toate cazurile cercetate şi s-au stabilit condiţiile practice optime de efectuare a operaţiei de dizolvare.

HOSTOMSKY, J. şi VAČEK, V., Chem. Prům., 36, nr. 4, apr. 1986, p. 178—184.

G.G.

Sinteza, proprietăţile de schimbător de ioni şi aplicaţiile analitice ale wolframovanadofosfatului de staniu (IV). Au fost sintetizate probe de wolframovanadofosfat de staniu (IV) prin amestecarea soluţiilor apoase ale reactanţilor. S-a constatat că la probele sintetizate, capacitatea de schimb ionic depinde de condiţiile de sinteză, adică de raportul în care au fost amestecate volumele de reactanţi, *p*H-ul la care se produce precipitarea, precum şi refluxarea. Capacitatea maximă de schimb ionic, anume 1,5 val (g uscat)$^{-1}$, a fost observată la amestecarea soluţiilor de reactanţi (0,1 mol. dm^{-3} clorură de staniu (IV), 0,025 mol.dm^{-3} wolframat de sodiu, 0,025 mol. dm^{-3} vanadat de sodiu şi 0,5 mol.dm^{-3} acid fosforic) în raport volumic de 1 :1 :1 :1, la *p*H = 1 (proba 1). Dacă se prepară o probă folosind acelaşi raport volumic de reactanţi, dar cu acid fosforic 1,0 mol.dm^{-3}, la *p*H sub zero, capacitatea creşte semnificativ, de la 1,5 la 2,06 val (g uscat)$^{-1}$ (proba 7). Este interesantă observaţia că prin refluxarea acestei din urmă probe într-un amestec de metavanadat de sodiu, wolframat de sodiu şi acid fosforic (amestecul reactant), capacitatea de schimb ionic a produsului final (proba 7R) creşte încă (2,15 val (g uscat)$^{-1}$) şi produsul devine mai stabil din punct de vedere chimic. Atît produsul refluxat cît şi cel nerefluxat prezintă proprietăţi reproductibile. Razele hidratate ale metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase nu influenţează semnificativ capacitatea de schimb ionic a wolframovanadofosfatului de staniu (IV). Produsl refluxat (7R) şi cel nerefluxat (7) se comportă similar. Pentru ambele produse, capacitatea de schimb ionic cu metalele alcaline se găsesc în ordinea: $K^+ > Rb^+ > Li^+ > Na^+$, iar în cazul metalelor alcalino-pămîntoase, ordinea este: $Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$. S-a urmărit şi adsorbţia unor ioni de metale pe wolframovanadofosfat de staniu (IV) în sisteme-tampon formiat de sodiu—acid formic. S-a stabilit că *p*H-ul sistemului-tampon influenţează critic adsorbţia; o creştere a valorii *p*H-ului a sistemului-tampon cauzează o adsorbţie mai mare a aproape tuturor ionilor de metale. Utilitatea materialului a fost demonstrată prin realizarea unor separări cantitative, binare şi ternare, ale unor ioni de metale pe coloane înguste.

NABI, S. A. şi SIDDIQUI, W. A., Bull. Chem. Soc., Jpn. 59, nr. 6, iun. 1986, p. 2003—2007.

E.B.

Cercetarea lianţilor fosfatici în producerea materialelor pe bază de pulberi metalice. S-au cercetat posibilităţile de utilizare a unor noi lianţi de tipul oxid metalic—fosfat, precum şi a fosfaţilor de sodiu în tehnologia de fabricare a pieselor din pulberi de fier şi aliaje de wolfram prin procedee specifice pentru metalurgia pulberilor. S-a stabilit că activitatea oxizilor metalici auxiliari, folosiţi împreună cu lianţii fosfatici, descreşte în seria: $MgO > FeO > CuO > Fe_2O_3 > Al_2O_3 > Cr_2O_3$. În acelaşi timp, rezistenţa mecanică a pieselor presate obţinute creşte în mod invers în seria de mai sus, rezultatele optime fiind obţinute în cazul utilizării Cr_2O_3 şi Al_2O_3. S-a stabilit, de asemenea, că fosfaţii de sodiu se pot utiliza cu rezultate bune drept lianţi în procesul de presare a pulberilor metalice.

MEDVEDEVA, I. N., BOGOIAVLENSKAIA, G. A., şi SÎCEV, M. M., J. Pricl Him., 59, nr. 6, iun. 1986, p. 1227—1231.

G.G.

CHIMIE ORGANICĂ

Aspecte şi probleme ale chimiei gazului de sinteză. Gazul de sinteză sau metanolul (sau alţi compuşi C_1) sînt surse pentru obţinerea tuturor produselor importante, de bază sau intermediari, ale industriei chimice organice. Hidrogenarea CO duce la o distribuţie largă a produselor dată de un mecanism neselectiv de creştere a catenei. De aceea, un obiectiv important al cercetării de catalizatori în domeniul hidrogenării CO este limitarea problemei de selectivitate. În acest sens, trebuie urmărită limitarea creşterii catenei, trebuie îngustat domeniul numărului de atomi de C al produselor, trebuie variată activitatea hidrogenării, iar formarea produselor oxigenate trebuie să aibă loc în mod selectiv. Căi posibile pentru rezolvarea unor probleme de selectivitate pot consta în utilizarea catalizatorilor selectivi la configuraţii, în modificarea unor sisteme clasice de catalizatori de hidrogenare a CO sau în utilizarea catalizatorilor neconvenţionali. La ora actuală, sinteze selective sînt posibile prin separarea treptei de hidrogenare la componentul C_1 (metanol) de treapta creşterii catenei. În legătură cu reacţiile de carbonilare şi hidrocarbonilare, heterogenizarea catalizatorilor complecşi poate prezenta importanţă pe viitor.

NOWAK, S. şi LÜCKE, B., Z. Chem., 26, nr. 7. iul. 1986, p. 238—247.

A.W.

Benzilarea alcoolilor promovată de zeolit. Reacţii organice eterogene influenţate de solide poroase anorganice sau de reactanţi adsorbiţi pe asemenea solide au atras recent multă atenţie prin faptul că prezintă o înaltă selectivitate şi necesită condiţii blînde de reacţie şi operaţii simple. Rolul unor asemenea solide poroase în promovarea reacţiilor organice nu este însă complet elucidat. Dintre solidele poroase anorganice, autorii au ales zeoliţi, pe care le-au aplicat în reacţii organice în fază gazoasă, ţinînd seamă că zeoliţii au structuri cristaline omogene şi rigide (o mărime definită de pori) şi că proprietăţile acid—bază a zeoliţilor pot fi modificate cu uşurinţă prin schimbarea cationilor în zeoliţi, fără schimbarea structurii cristaline. Ei au aplicat o serie de zeoliţi schimbători de cationi, care au diferite proprietăţi acid-bază şi aceeaşi structură cristalină, la benzilarea alcoolilor cu clorură de benzil şi au investigat influenţa proprietăţilor zeoliţilor asupra benzilării. S-a stabilit că funcţia cooperativă a centrelor acide şi a celor bazice este necesară pentru o benzilare eficientă a alcoolilor, chiar dacă tăriile de acid şi de bază sînt mici. Reactivităţile în zeoliţi sînt diferite decît cele în soluţii, deoarece benzilarea alcoolilor are loc în interiorul cavităţilor zeoliţilor şi deci nu este guvernată de capacitatea alcoliilor de a fi adsorbiţi. Astfel, pe cînd în soluţie reactivitatea alcoolilor este aceeaşi, la benzilarea alcoolilor promovată de zeoliţi, reactivităţile alcoolilor depind de structura moleculară a acestora.

ONAKA, M., KAWAI, M. şi IZUMI, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, nr. 6, iun. 1986, p. 1761—1765.

E.B.

Obţinerea acidului piromelitic din cărbune. A fost elaborată o nouă metodă de obţinere a acidului piromelitic din cărbune, printr-un procedeu în două trepte, prima — de oxidare şi a doua — de decarboxilare. În prima etapă, prin oxidarea controlată a cărbunilor în mediu alcalin, se obţine un amestec de săruri de sodiu şi potasiu a acizilor policarboxilici, care, în a doua etapă, sînt supuşi la o decarboxilare selectivă în mediu acid, format dintr-o soluţie de acid sulfuric şi bisulfat de sodiu sau de potasiu. În urma decarboxilării acizilor melitic şi benzenpentacarboxilic, conţinuţi în produsele de oxidare a cărbunilor, se obţine acidul piromelitic (produsul I) şi un amestec de acizi benzendi-, tri- şi tetracarboxilici (produsul II). S-a cercetat cinetica procesului de decarboxilare arătat.

SALBUT, P. D., KUTKIEWICZ, K., şi BERLOZECKI, S., Przem. Chem., 65, nr. 2, febr. 1986, p. 78—81.

G.G.

β-estradiolanalogi mezogeni. Pentru elucidarea posibilităţilor mezogenice ale hormonilor steroizi, au fost sintetizate diferite serii de β-estradioli termotropici în formă de serpentină şi cîţiva din analogii lor de dietilstilbestrol artificiali, în formă de bastonaşe. Statica şi dinamica acestor termotropi simpli ar putea constitui modele primitive ale modurilor de funcţionare bioregulatoare ale standardelor lor hormonale.

HOFFMANN, S., JAENECKE, G., BRANDT, W., KUMPF, W., WEISSFLOG, W. şi BREZESINSKI, G., Z. Chem., 26, nr. 8 aug. 1986, p. 284—288.

A.W.

Sinteza unor noi derivaţi de hidrozonă ca agenţi biologic activi. S-au sintetizat o serie de hidrazide (1,2-dihidro-1-H-metil-2-oxo-3H-indol-3-iliden) ale acidului [4-(6H)-brom-4-oxo-2-fenil-3(4H)-chinazolinil) fenoxi] acetic, pornind de la 2-fenil-benzoxazinone (preparate prin metoda Sammour). Acetaţii necesari etil-4-(6-H) brom-4-oxo-2-fenil-3(4H)-chinazolinil)fenoxil s-au obţinut prin reacţia cloracetatului de etil cu 6-H (brom-3-(4-hidroxi-fenil)-2-fenil-chinazolin-4(3H) one în prezenţă de acetonă uscată şi carbonat de potasiu anhidru. Deoarece gruparea hidroxi de la poziţia 4 este de natură fenolică, esterificarea sa, urmată de reacţia cu hidrat de hidrazină, în alcool, a permis obţinerea hidrazidelor acidului [4-(6H)brom-4-oxo-2-fenil-3(4H)-chinazolinil) fenoxi-acetic. Prin tratarea acestora cu indolin-2,3-dionelor 1-H/metil-5-substituite în alcool a rezultat hidrazidele (1,2-dihidro-1-H(metil-2-oxo-3H-indol-3-iliden) ale acidului 4-(6-H)brom-4-oxo-2-fenil-3(4H)-chinazolinil)fenoxi] acetic. Structura acestor compuşi s-a stabilit prin analiză elementară şi spectrală. Spectrul în IR a prezentat o dispariţie a picului la 3 300 cm^{-1} pentru $—NH_2$ şi prezenţa unei benzi de absorbţie a celui de-al treilea carbonil a indolin-2,3-dionei la 1670 cm^{-1}, confirmîndu-se astfel structurile compuşilor menţionaţi. Spectrul de rezonanţă magnetică de proton a hidrazidelor obţinute a cuprins semnale la $\sigma = 2,8—3$ ca singlet pentru CH_3, 4,35—4,65 ca singlet pentru OCH_2 şi 6,95—8 ca multiplet pentru hidrogenii aromatici.

GEN GUPTA, A. K. şi RASTOGI, A., Arzneim.-Forsch./Drug Res., 36, nr. 5, mai 1986, p. 790—793.

M.M.

INGINERIE CHIMICĂ

Modelarea dinamicii procesului de absorbţie pe fibre carbonice activate. În ultimii ani s-a extins utilizarea fibrelor carbonice activate drept sorbent în procesul de purificare a gazelor. În vederea facilitării proiectării instalaţiilor de purificare a gazelor folosind fibre carbonice şi pentru mărirea preciziei de calcul, autorii au elaborat modelul matematic al procesului care se bazează pe ecuaţia difuziunii nestaţionare într-un cilindru de o lungime infinită. Utilizarea acestei ecuaţii permite modelarea procesului de difuziune interioară, pe care se bazează procesele de purificare a gazelor pe fibre poroase.

AKULOV, A. K., GREBENNIKOV, S. F. şi PAHOMOV, I. I., J. Pricl. Him., 59, nr. 6, iun. 1986, p. 1 236—1 240.

G.G.

Modelarea şi trecerea la altă scară la reactoare plasmochimice pe exemplul transformării metan-acetilenă. O problemă esenţială în plasmachimia aplicată a proceselor de cvasiechilibru la presiune atmosferică este trecerea pe altă scară, de la aparaturi de laborator la staţii-pilot şi instalaţii industriale. Problema este actuală şi pentru procesul de prelucrare pe cale plasmachimică a gazelor naturale, respectiv a metanului, în acetilenă şi hidrogen. Pe exemplul de sistem plasmachimic transformarea metanului în acetilenă, se discută problema dimensionării şi parametrizării unor reactoare plasmachimice, de putere dată, luîndu-se ca bază rezultatele obţinute cu un reactor optimizat de laborator. Reactorul plasmachimic poate fi considerat format formal din două părţi: amestecătorul, în care curentul de plasmă este amestecat cu gazul de reacţie, şi camera de reacţie, cu partea de stingere. Optimizarea regimului de lucru se face pe cale semiempirică, pe baza criteriului lui Damköhler. Acesta reprezintă raportul dintre durata de amestecare turbulentă a gazului de reacţie cu plasma şi durata optimă de şedere a acetilenei în curentul de plasmă. Se descrie modul de determinare a celor două durate. În continuare se discută stabilirea criteriilor de similitudine pentru reactoarele plasmachimice. În final, cu ajutorul unor expresii derivate pentru transformări de scară, sînt calculate construcţia şi parametrii de regim pentru un reactor mare, cu o putere de 1 MW. Ca reactor-model a folosit reactorul unei instalaţii de laborator cu o putere de circa 21 kW.

DESSAU, L., OWSJANNIKOV, A. A., POLAK, L. S. şi SPANGENBERG, H.—J., Chem. Tech. (Leipzig), 38, nr. 8, aug. 1986, p. 336—339.

E.B.

Optimizarea controlului coloanelor de distilare. Optimizarea a devenit scopul final al proiectanţilor sistemelor de control al distilării, astfel încît să permită operarea coloanelor de distilare pentru profit maxim, în condiţiile modificării continue a costului energiei sau a valorilor produselor. Este prezentat un algoritm care foloseşte un model algebric simplu, pentru prezicerea condiţiilor optime de control al compoziţiilor din coloanele de separare a amestecurilor binare. Deşi tehnica propusă nu egalează acurateţea modelelor mai complicate, poate prezice existenţa unui optim în domeniul compoziţiilor permise, şi dacă acesta este îngust sau larg. Metoda propusă este exemplificată pentru separarea sistemului butan—izobutan.

GORDON, M. L., Hydroc. Process., 65, nr. 6, iun. 1986, p. 59—62.

T.S.

Reducerea consumului de energie prin folosirea reactorului. Instalaţiile moderne de amoniac lucrează azi în cea mai mare parte pe bază de gaz metan. Principalii consumatori de energie sînt disocierea gazului metan, comprimarea gazului de sinteză şi de recirculare, precum şi lichefierea amoniacului. Concepţia convertizorului de amoniac oferă un punct de sprijin pentru influenţarea randamentelor compresoarelor şi instalaţiilor de răcire şi astfel a consumului energetic. Un convertizor modern de amoniac, de înaltă performanţă trebuie să satisfacă următoarele criterii: presiune de lucru scăzută; grad de transformare ridicat; pierderi de presiune mici. Acestea se pot realiza prin: cantitate mărită de catalizator; divizarea pe cel puţin trei straturi a catalizatorului; răcire indirectă între straturi; convecţie radială; granule mici de catalizator. Prin introducerea unui asemenea convertizor, consumul de energie poate fi redus cu 1,5%.

WEICKEN, R., Chem. Ind. nr. 8, aug. 1986, p. 674—678.

A.W.

INDUSTRIE ANORGANICĂ. ÎNGRĂŞĂMINTE

Calitatea sulfatului de sodiu obţinut prin recuperare din băile de filare a fibrelor sintetice. Calitatea sulfatului de sodiu cristalin, $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$, recuperat din băile de filare a fibrelor sintetice este condiţionată, în cea mai mare măsură, de tipul cristalizatoarelor folosite pentru obţinerea produsului solid. S-au efectuat cercetări într-o instalaţie experimentală, prevăzută cu un cristalizator cu funcţionare continuă, sub depresiune, cu circulaţia exterioară a suspensiei de sulfat de sodiu. Suspensia avea urnătoarea compoziţie chimică (g/l): $Na_2SO_4 — 328,4$; $H_2SO_4 — 123,9$; $ZnSO_4 — 16,4$; $S^{2-} — 2,2$; $Fe^{3+} — 41,5 \cdot 10^{-3}$; $Cu^{2+} — 0,3 \cdot 10^{-3}$; $Pb^{2+} — 13,0 \cdot 10^{-3}$. Au fost obţinute cristale transparente, bine formate, de sulfat de sodiu, cu dimensiunile medii de 0,8—1,0 mm. Gradul de impurificare a produsului finit era redus.

MATYNIA, A., Przem. Chem., 65, nr. 1, ian. 1986, p. 43—45.

G.G.

Progrese în tehnologia de obţinere a carburii de siliciu. Se prezintă tendinţele actuale de modernizare în fabricarea carburii de siliciu, orientate, în special, pe linia valorificării gazelor rezultate din reacţia de sinteză. Se propune o nouă schemă de colectare a gazelor, care permite valorificarea puterii calorice a acestora în alte ramuri industriale (siderurgie, fabricarea abrazivelor, ş.a.). Un accent

deosebit se pune pe elaborarea unor procedee de purificare a carburii de siliciu, cu valorificarea integrală a subproduselor rezultate.

CICHY, B., Chemik (R.P.P.), 39, nr. 4, apr. 1986, p. 81—82, şi 87—88.
G.G.

Procedee de obţinere şi de cristalizare continuă a sulfatului de aluminiu. Se prezintă procedeele actuale de producere a sulfatului de aluminiu anhidru topit. Se descriu utilajele folosite pe plan mondial pentru realizarea industrială a procedeelor continue de cristalizare a sulfatului de aluminiu cristalin, precum şi cuptoarele cu funcţionare. continuă pentru producerea sulfatului de aluminiu topit, Se dau schemele de principiu ale utilajelor prezentate.

KACZMAREK, T., KOLOMYJEC, B. şi ZAKRZEWSKA-JANIK, M., Chemik (R.P.P.), 39, nr. 5—6, mai-iun. 1986, p. 117—118 şi 123—125.
G.G.

Reducerea selectivă a oxizilor de azot în gaze arse — stadiul tehnicii şi căi noi. Diminuarea oxizilor de azot în domeniul centralelor energetice poate fi efectuată atît prin măsuri de tehnica arderii, cît şi prin aşa-numite măsuri secundare, la care gazul rezidual este suspus unui tratament ulterior. Cea mai mare însemnătate dintre măsurile secundare a dobîndit un procedeu în care oxizii de azot conţinuţi în gazul rezidual sînt reduşi selectiv cu amoniac, catalitic, într-un pat fix. După principiul procedeului SCR („Selectiv Catalytic Reduction" = reducere catalitică selectivă) lucrează diferite variante. Aceste variante se deosebesc între altele prin locul reactorului catalitic în sistem: desprăfuire, desulfurare, reducerea oxizilor de azot. Poziţia etapei de reducere în întregul proces determină alegerea catalizatorului adecvat. În articol se discută atît principiile fundamentale ale procesului şi greutăţile care se pot ivi (problematica tehnică, încărcarea cu praf, formarea de sulfat acid de amoniu, necesarul de spaţiu şi reprofilarea unor instalaţii vechi), cît şi cerinţele la care trebuie să răspundă catalizatorul (forma, rezistenţa şi curăţirea, activitatea catalitică legată de compoziţia chimică). Un nou procedeu, bazat pe un reactor cu funcţionare periodică, evită unele din dificultăţile întîmpinate pînă în prezent.

KOTTER, M., LINTZ, H.—C. şi WEYLAND, F., Chem.-Ing.-Tech., 58, nr. 8, aug. 1986, p. 617—623.
E.B.

Rezultate recente obţinute la funcţionarea unei instalaţii-pilot pentru procedeul Winkler la temperatură ridicată. Procedeul Winkler la temperatură ridicată este o dezvoltare a procedeului de gazeificare Winkler, la care se produce o gazeificare a cărbunelui sau cocsului cu aer sau amestecuri oxigen/abur, într-un pat fluidizat. Această dezvoltare a fost începută în anii '70, în Institutul de siderurgie de la RWTH Aachen (R.F.G.), prin construirea unei instalaţii tehnice cu alimentare de 50 kg cărbune/h şi funcţionare sub presiune atmosferică. Pe baza studiilor preliminare cu această instalaţie, La Rheinische Braunkolenwerke AG a intrat în funcţiune, pe la mijlocul anului 1978, o staţie-pilot cu alimentare de 25 t cărbune brun uscat pe zi. Presiunea de gazeificare a fost ridicată la 10 bar, temperatura de gazeificare a fost peste 1000°C, iar praful fin eliminat a fost recirculat în patul fluidizat, cu scopul unei îmbunătăţiri a performanţelor specifice faţă de cele realizate la procedeul la presiunea atmosferică. Astfel, pe baza experienţelor dobîndite la funcţionarea instalaţiei cu cărbuni bruni, atît săraci cît şi bogaţi în cenuşă, disponibilitatea staţiei-pilot a putut fi mărită cu aproape 75%, iar performanţa a fost simţitor îmbunătăţită: prin procedeul Winkler la presiune ridicată, producţia poate atinge circa 1600 m^3_N gaz de sinteză/t cărbune brun uscat, calculat fără cenuşă, ceea ce corespunde la circa 96% din randamentul maxim de gaz de sinteză, de 1650m^3_N/t cărbune, calculat pe cale termodinamică, în condiţii similare, pe cînd la procedeul Winkler la presiune atmosferică, gradul de gazeificare este 91%; cu peste 7 700 m^3 N gaz de sinteză/m^2 secţiune de gazeificator şi oră, performanţa este de peste trei ori mai mare decît cea realizată cu procedeul Winkler la presiune atmosferică, care este de circa 21000 m^3_N gaz de sinteză/m^2.h. Pe baza experienţelor obţinute cu staţia-pilot, s-a început construirea unei instalaţii demonstrative, care a intrat în funcţiune în toamna anului 1985. Alimentarea instalaţiei cu cărbune este de circa 31 t/h, corespunzînd unei producţii de circa 37 000 m^3/h gaz de sinteză de compoziţie specifică obţinerii metanolului.

LAMBERTZ, J., SCHRADER, L. şi TEGGERS, H., Chem.-Ing.-Tech., 58, nr. 8, aug. 1986, p. 637—643.
E.B.

Testări într-o mică instalaţie tehnică pentru tratarea hidrotermică a unor cărbuni bruni moi cu conţinut ridicat de sare. Aşa-numiţii cărbuni salini, adică cărbunii cu peste 0,5% masice Na_2O, raportat la substanţa cărbunoasă anhidră, întîmpină greutăţi serioase la valorificarea lor energetică şi economică. Ca urmare, în trecut s-au efectuat numeroase încercări, ca printr-un tratament adecvat, să se micşoreze conţinutul de sare din asemenea cărbuni. La Institutul de tehnologie chimică al Academiei de ştiinţe din R.D.G. a fost dezvoltat şi a intrat în funcţiune în anii '80 o instalaţie experimentală pentru tratarea hidrotermică a cărbunilor bruni moi. Principiul procedeului constă în măcinarea pe cale umedă a unor suspensii de cărbuni, într-o moară cu bile, urmată de clasare. S-a lucrat cu suspensii cărbune—apă cu conţinut de solide de 20—25% masice, la temperatură maximă de reacţie de 670 K şi presiune maximă de lucru de 32,5 MPa. Debitul suspensiilor în instalaţie a fost de 10—40 $kg.h^{-1}$, durata medie de şedere fiind de 1—20 min. Prin acest tratament hidrotermal aplicat cărbunilor bruni moi, cu conţinut de sare, s-a realizat un efect de desalinare de 80—90%. Micşorarea conţinutului de Na_2O creşte uniform cu deslegarea oxigenului. Cea mai mare parte din calciu, existent în cărbunele brut sub formă de humat de calciu, trece în calcit. Caracteristic încărbunării artificiale este formarea de extracte, care pot fi obţinute cu ajutorul unor solvenţi organici. Conţinutul de sulf este micşorat pînă la 60% din valoarea iniţială, ceea ce se manifestă prin degajare din hidrogen sulfurat. Cu creşterea temperaturii tratamentului hidrotermic, scade simţitor şi rezistenţa specifică a turtelor de filtrare. Suspensiile de cărbune brun tratat hidrotermic în apă manifestă vîscozităţi mai mici decît cele ale cărbunilor bruni iniţiali.

BULLE, H., ESSIGER, B. şi MÜLLER, W., Chem. Tech. (Leipzig), 38, nr. 8, aug. 1986, p. 329—332.
E.B.

Valorificarea mai intensă, economică şi de materiale a extractelor fenosolvan. La semicocsificarea cărbunilor bruni rezultă, în funcţie de parametrii de proces şi de compoziţia cărbunilor, diferite cantităţi de compuşi fenolici, care se adună în apele de semicocsificare şi cocsificare, de unde pot fi îndepărtaţi relativ uşor prin procedeul fenosolvan. Extractele fenosolvan sînt amestecuri multicomponente, de compoziţie complexă, formate mai ales din fenoli monoşi polivalenţi şi derivaţii lor alchilici. Pentru caracterizarea analitică a fenolilor se folosesc de obicei metode de cromatografie de gaze. În lucrările lor de cercetare, autorii s-au folosit de cromatografia de gaze cu coloane capilare, cu faze staţionare nepolare sau polare. Pe baza rezultatelor analitice obţinute cu diferite extracte de fenosolvan, s-a constatat că, pe lîngă fenol, drept component principal, se găsesc cantităţi însemnate de *o*-, *m*- şi *p*-crezol, 2,4-xilenol, pirocatechină, 3- şi 4-metilpirocatechină şi rezorcină. De deosebit interes este conţinutul de pirocatechină. Este descrisă o tehnologie de laborator pentru obţinerea de pirocatechină de puritate „specială" (peste 99,5% puritate).

JÄGER, G., LAUTERBACH, M., ZIMMERMANN, V. şi RADIG, W., Chem. Tech. (Leipzig), 38, nr. 8, aug. 1986, p. 332—335.
E.B.

Un nou procedeu de obţinere a acidului fosforic termic. Se analizează din punct de vedere tehnico-economic procedeul cunoscut sub denumirea de KPA de fabricare a acidului fosforic, bazat pe prelucrarea materiilor prime fosfatice, într-un cuptor rotativ, la temperaturi ridicate (1 450°C). Se dă schema tehnologică a procedeului, caracterizată printr-un consum scăzut de energie, datorită recuperării căldurii de reacţie din faza de prelucrare a materiei prime. Se apreciază că, în viitorul apropiat, noul procedeu va cunoaşte o aplicare lărgită într-o serie de ţări, producătoare de îngrăşăminte fosfatice.

MUSZKO, A., KOWALSKI, Z., KOWALCZYK, Z. şi KUBIAK, E., Przem. Chem., 65, nr. 1, ian. 1986, p. 7—9.
G.G.

Utilizarea plasmei de temperatură joasă pentru prelucrarea materiilor prime fosfatice. Se prezintă bazele teoretice ale procesului de descompunere şi reducere a fosfaţilor minerali în plasmă de temperatură joasă (1 000 – 3 500 K) şi se face o analiză tehnico-economică comparativă între tehnologiile uzuale şi cele în plasmă. Din analiza efectuată rezultă că procedeele cu plasmă sînt competitive cu procedeele electrotermice şi că ele pot fi, de asemenea, rentabile în cazul prelucrării fosfaţilor naturali defluoraţi.

ZIELINSKI, S. şi HOLYS, A., Przem. Chem., 65, nr. 3, mart. 1986, p. 153—155.

G.G.

MEDICAMENTE

Determinarea biocontaminării în cadrul controlului compartimentelor „curate" din punct de vedere farmaceutic. Conform „Regulilor de bună practică a fabricaţiei", produsele farmaceutice sterile ar trebui protejate de contaminare utilizînd diferite metode (de exemplu tehnicile de flux laminar). Una din măsurile cele mai eficiente pentru asigurarea asepsiei medicamentelor sterile este „tehnologia camerelor curate", care asigură excluderea agenţilor patogeni pe parcursul fluxului de fabricaţie. În acest scop, în afară de metodele fizice de măsurare se pot utiliza şi metode biologice de determinare, în care caz interpretarea rezultatelor obţinute trebuie să aibă în vedere limitele de eroare a acestor ultime metode şi să permită o toleranţă pentru cerinţele individuale din cadrul respectivului proces tehnologic farmaceutic. Potrivit exemplelor matematice dovedite de către Hortig şi Gail, metodele biologice nu sînt potrivite pentru detectarea microorganismelor în aerul primar, datorită capacităţii mari de separare a filtrelor Hosch şi probabilităţii reduse de detectare a organismelor aflate prin diferite locuri de curgere. Experienţa a demonstrat că fabricaţia „în loc curat" este ea însăşi contaminată de aerul furnizat de surse conţinînd un anumit număr de organisme, care variază marcat cu timpul, conducînd la rezultate eronate.

KRÜGER, D., Drugs Made in Germany, 29, nr. 3 mart. 1986, p. 149—154

M.M.

Forme de dozaj cu eliberare modificată. Deoarece în cazul condiţionării teofilinei şi a altor multe medicamente se întîmpină dificultăţi privind modul de dozare s-au iniţiat testări ale: biodisponibilităţii acesteia, caracteristicilor de eliberare controlată (in vitro), reproductibilităţii performanţei in vivo, profilului farmacocinetic, asigurării securităţii la administrare şi eficacităţii. Recent, în S.U.A., s-au efectuat o serie de studii privind: verificarea vitezei şi cantităţii de medicament absorbită; compararea situaţiilor obţinute în cazul produselor cu eliberare necontrolată şi a celor cu eliberare controlată; confirmarea unui comportament farmacocinetic constant între unităţile de dozaj individual; stabilirea de corelaţii in vivo/in vitro, ca, de exemplu, biodisponibilitatea faţă de parametrii care caracterizează dizolvarea; elaborarea de „doză variabilă". Pe baza acestor studii, s-au stabilit cerinţele standard în cazul unor medicamente şi sînt în curs de dezvoltare cele pentru trei produse transdermale, cum sînt clonidina, nitroglicerina şi scopolamina, şi pentru două produse enterosolubile. De asemenea, s-au efectuat o serie de testări în vederea elaborării unui control al calităţii, acceptabil în cazul unor produse cu teofilină.

MC GILVERAY, I. J., Pharm. Ind., 48, nr. 6, iun. 1986, p. 647—649.

M.M.

Studii privind comprimarea directă a preparatelor farmaceutice. S-a experimentat comprimarea directă a diferilhidraminei şi a dexclorfeniraminei prin încorporare de Carbopol 934. Comprimatele s-au obţinut la o forţă de comprimare de 5 KN utilizînd o presă excentrică Korsch. S-au verificat uniformitatea grosimii, timpul de dezagregare, rezistenţa la rupere şi friabilitatea, variaţia coeficienţilor, determinîndu-se în cazul fiecărui excipient folosit: Elcema G 250, lactoză anhidră, Sugartab, Avicel PH 102 şi stearat de magneziu, la diferite concentraţii de Carbopol. Valorile crescînde ale variaţiei greutăţii în cazul comprimatelor cu concentraţii mari de Carbopol se pot datora caracteristicilor deficitare de curgere ale acestuia. Variaţia coeficienţilor forţelor de comprimare, de asemenea, a confirmat influenţa Carbopolului asupra caracteristicilor de curgere. Utilizarea de diferiţi excipienţi nu a influenţat în mod considerabil uniformitatea, forţele de comprimare, greutatea sau grosimea comprimatelor. Totuşi, folosirea de Avicel a constituit o excepţie, constatîndu-se o bună influenţă asupra caracteristicilor de curgere. În cazul comprimatelor cu dexclorfeniramină s-a constatat o mai mare uniformitate a greutăţii, comparativ cu cea constatată în cazul celor cu difenhidramină, ultimele conţinînd o cantitate mai mare de excipient (comprimatele cu dexclorfeniramină conţin 9 părţi excipient la 1 parte medicament, în timp ce la comprimatele cu difenilhidramină raportul excipient/medicament este de 1:1. Îmbunătăţirea caracteristicilor de curgere a amestecului de comprimare s-a apreciat ca o consecinţă a umplerii complete a matriţei. De asemenea, s-a constatat că grosimea comprimatelor a crescut în mică măsură prin mărirea concentraţiilor de Carbopol, variaţia coeficienţilor de grosime ai comprimatului fiind în corelaţie directă cu greutatea acestuia. Rezistenţa la rupere a comprimatelor obţinute a fost mai redusă în cazul în care nu s-a utilizat Carbopol; Avicelul a condus la obţinerea de comprimate dure în cazul ambelor medicamente, în timp ce în cazul folosirii de Sugartab şi lactoză, puţine comprimate s-au menţinut tari.

GRAF, E., TSAKTANIS, I. şi FAWZY, A. A., Pharm. Ind., 48, nr. 6 iun. 1986, p. 661—665.

M.M.

Influenţa tehnicii de comprimare asupra disponibilităţii in vitro şi in vivo a comprimatelor de acid acetilsalicilic. Pentru obţinerea de comprimate de acid acetilsalicilic s-au utilizat metode diferite: comprimarea directă folosind Avicel, granularea umedă prin dispersia unei soluţii hidroalcoolice de gelatină şi microincapsularea utilizînd etilceluloză ca material de bază. Analizîndu-se proprietăţile fizice ale comprimatelor obţinute, s-a constatat că viteza de dizolvare, utilizîndu-se ca mediu de dizolvare 500 ml HCl 0,1 N, a fost mai mare în cazul comprimatelor obţinute prin comprimare directă, în timp ce viteza de dizolvare a comprimatelor comerciale a fost mai redusă. În privinţa rezistenţei la rupere şi a friabilităţii, toate comprimatele au prezentat bune proprietăţi mecanice, iar timpul de dezagregare a fost mai redus în cazul comprimatelor comerciale. Substanţa activă s-a eliminat in vitro mai rapid din comprimatele obţinute prin comprimare directă; t_{90}% pentru comprimatele fabricate prin granulare umedă a fost aproape dublu (22 min) decît cel obţinut în cazul comprimării directe (13 min), iar în cazul celorlalte două preparate, a fost mai mare (45 şi 113 min). Cea mai importantă diferenţă dintre preparatele experimentate şi cele cu marcă comercială a fost timpul de eliberare în proporţie de 90% a medicamentului din microcapsule, care constituie majoritatea bazei de comprimate. În acelaşi mod s-a analizat in vivo, constatîndu-se că tabletele obţinute prin comprimare directă au prezentat o biodisponibilitate mai mare comparativ cu cele comerciale. Disponibilitatea biologică s-a calculat prin raportul $\frac{T_{S_1}}{T_{S_2}}$, în care T_{S_1} = % din doza eliminată din prepararea test, T_{S_2} = % din doza eliminată din prepararea de control. După un timp de dizolvare de 20 şi 30 min, cu eliminare procentuală a acidului acetilsalicilic după o oră, s-a obţinut o bună corelare a datelor rezultate prin testările in vivo şi in vitro.

EL-SABBAGH, H. M., AHMED T., NOUH, I. şi EL-SHABOURY, M.H., Pharm. Ind., 48, 6, iun. 1986, p. 666—669.

M.M.

PETROL-PETROCHIMIE

Recuperarea 1-butenei din fracţiunea C_4. Este prezentat un sistem de separare a 1-butenei din fracţiunea C_4 într-un tren de patru coloane de distilare, dintre care primele două sînt operate în serie şi îndepărtează izobutanul ca produs de vîrf, iar în ultimele două coloane,

operate de asemenea în serie se separă ca distilat 1-butena. Fiecare pereche de coloane a fost echipată cu cîte 70 talere, eficacitatea globală realizată fiind de 59%. În vederea îmbunătăţirii performanţelor de separare, talerele coloanelor au fost înlocuite cu umpluturi structurate cu valori foarte mici ale IETT. Prin aceasta se măreşte gradul de recuperare al 1-butenei de la 81 la 96%, în condiţiile reducerii consumului specific de abur.

STRIGLE, R. F. şi FUKUYO, K., Hydroc. Process., 65, nr. 6, iun. 1986, p. 47—48.

T.S.

Strategie pentru obţinerea de produse de înlocuire pentru producţia de substanţe organice de bază din distilate petroliere cu puncte de fierbere ridicate. Consumul enorm de materii prime şi recunoaşterea că materii prime importante nu stau la dispoziţie în mod nelimitat au intensificat în anii '70 interesul pentru problemele unei valorificări eficiente a materiilor prime. Ca urmare a fost analizată obţinerea de substanţe organice de bază prin piroliza unor distilate petroliere cu puncte de fierbere superioare celor ale benzinei şi s-au efectuat cercetări sistematice cu privire la corelaţiile între constituţia produselor de înlocuire şi adecvarea fracţiunilor petroliere pentru obţinerea de olefine prin piroliză. Cu creşterea domeniului de fierbere şi a densităţii fracţiunilor de distilare a ţiţeiului se micşorează potenţialul lor de olefine în piroliză, mai ales din cauza conţinutului ridicat în hidrocarburi aromatice greu scindabile. Pentru obţinerea de produse de înlocuire scindabile prin piroliză din distilate petroliere relativ bogate în hidrocarburi aromatice şi avînd domeniul de fierbere al gazolinelor de distilare la presiune atmosferică sau în vid, există două principii de procedee: obţinerea de fracţiuni sărace în hidrocarburi aromatice prin descompunere după principiul separării de substanţe; prin transformarea chimică a componentelor aromatice în hidrocarburi cu valori BMCI mici, prin BMCI (de la „Bureau of Mines Correlations Index") desemnîndu-se „indicele de corelare a hidrocarburilor aromatice, folosit pentru caracterizarea fracţiunilor de uleiuri minerale cu puncte de fierbere ridicate. Pentru realizarea unei micşorări maxime a valorilor BMCI, cele mai adecvate sînt reacţiile de hidrogenare şi de hidrocracare. Cu ajutorul diagramelor BMCI se explică ce variante şi condiţii de tratament prealabil, sînt cele mai adecvate pentru gazoline.

GÜNSCHEL, H., NOWAK, S., ZIMMERMANN, G., ANDERS, K. şi LANTZSCH, J., Chem. Tech. (Leipzig), 38, nr. 8, aug. 1986, p. 318—321.

E.B.

Coroziunea în instalaţii cu alcanolamine. Alcanolaminele au fost folosite pentru îndepărtarea gazelor acide din fluxurile de hidrocarburi de peste 30 ani. Efectele coroziunii provocate de alcanolamine au fost neglijate anterior accidentului provocat de spargerea unui absorber cu amină dintr-o instalaţie de cracare catalitică în strat fluidizat, urmată de explozie şi incendiu. Această instalaţie folosea o soluţie apoasă de monoetanolamină (15%) pentru reţinerea hidrogenului sulfurat din fracţiunea C_3-C_4. Absorberul era în exploatare de circa 14 ani în momentul producerii exploziei. Cauza accidentului se bănuieşte a fi efectul corosiv al aminei în zona cu regim termic mai ridicat a turnului de absorbţie. Sînt analizate similitudinile efectelor de coroziune în medii alcaline şi caustice, influenţa diverşilor factori asupra coroziunii şi căile de reducere a riscurilor şi controlul şi întreţinerea instalaţiilor.

SCHILLMOLLER, C. M., Hydroc. Process., 65, nr. 6, iun. 1986, p. 37—39.

T.S.

Centrul de Chimie Fizică — ICECHIM — Bucureşti, în colaborare cu Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică şi Proiectare pentru Rafinării — (ICITPR) — Ploieşti, organizează la Bucureşt în ziua de 12 iunie 1987 în localul Institutului de Cercetări Chimice — (ICECHIM) — Splaiul Independenţei 202, et. III, sala 312, (clădire nouă), orele 8,30,

a 12-a ediţie a masei rotunde:

„DATE DE ECHILIBRE ÎNTRE FAZE"

Cei ce doresc să participe cu lucrări la această masă rotundă sînt rugaţi să transmită titlul şi adresa exactă a autorilor pînă la data de 1 mai 1987, tov. dr. doc. D. I. Marchidan, CCF — ICECHIM, Splaiul Independenţei 202, Bucureşti 77208. Confirmarea înscrierii lucrărilor în program şi detaliile organizatorice vor fi comunicate ulterior.

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 Bucureşti, CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim
Administraţia: I.A.D.T.I.C.—Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 495354 sau 496580, înt. 148 cont virament 30.14.6.03.01. B.N. R.S.R., filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia, sectorul export—import presă, P.O. Box 12—201, telex 10376—prsfir, Bucureşti, Calea Griviţei nr 64—66, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti.

Index 44304.

Index alfabetic pe autori anul 1986

A

Ababi, A., *10*, p. 850
Abdel Hafez, O.M., *7*, p. 578
Aelenei, N., *4*, p. 313
Agachi, S., *7*, p. 626; 12, p. 1076
Albu, B, *1*, p. 23; *3*, p. 218; *4*, p. 304
Alexandroaei, M., *9*, p. 766
Anastasiu, V., *7*, p. 566
Andreescu, G., *12*, p. 1047
Anghelache, I., *8*, p. 710
Andrei, C., *6*, p. 473; *8*, p. 677
Andrei, G., *6*, p. 473
Antonescu, I., *12*, p. 1047
Antonovici, I., *3*, p. 197
Apăteanu, L., *1*, p. 74
Apostolescu, M., *2*, p. 155
Arsene, M., *8*, p. 674
Avram, R., *4*, p. 278

B

Badea, L., *11*, p. 987
Badea, T., *6*, p. 511
Balaban, A. T., *10*, p. 860
Balaban, C., *3*, p. 229
Balasanian, I., *5*, p. 299; *6*, p. 532
Banga, E., *10*, p. 912
Baz, D., *4*, p. 299
Bayoumi, A., W.A., *2*, p. 129
Bârdaşu, L., *1*, p. 19
Bârhală, A., *8*, p. 686
Bădica, D., *10*, p. 889
Becherescu, C., *5*, p. 287; *11*, p. 979; *12*, p. 1071
Becherescu, D., *1*, p. 27
Becuş, C., *8*, p. 670
Belcu, M., *10*, p. 873
Berdan, I., *1*, p. 61; *11*, p. 968
Beu, L., *2*, p. 125; *3*, p. 209
Bejan, C., *8*, p. 692
Biţa, M. *12*, p. 1059
Bîlbă, D., *3*, p. 244;
Bîlbă, N., *10*, p. 850
Bîrzan, L., *4*, p. 293
Blebea, M., *1*, p. 65
Bocăneci, C., *8*, p. 706
Bodiş, E, *3*, p 209
Boeru, R., *3*, p. 218
Bogdan, M., *11*, p. 963
Bold, A, *9*, p. 766
Bora, G., *2*, p. 125; *3*, p. 209; *11*, p. 963
Bordeianu, R., *9*, p. 766
Bornaz, C., *11*, p. 960
Bota, T., I., *3*, p. 197; *8*, p. 682
Braşoveanu, D., *5*, p. 287; *11*, p. 979
Brânzoi, V., *1*, p. 74; *6*, p. 511; *8*, p. 710
Breazu, D., *2*, p. 125
Breiner, A., *7*, p. 566
Breţcan, D., *9*, p. 762
Brezeanu, M., *11*, p. 1064
Bucholzer, G., *7*, p. 566
Budeanu, C. H. *6*, p. 488; *9*, p. 756; *10*, p. 855
Budrugeac, S., *2*, p. 151; *3*, p. 239
Bulăceanu, R., *7*, p. 561
Bulearcă, M., *7*, p. 574

C

Cadiş, E., *4*, p. 335; *6*, p. 530; *10*, p. 912
Calistru, C., *1*, p. 31; *5*, p. 299; *6*, p. 515;
Calu, M., *11*, p. 968
Calu, N., *6*, p. 503; *11*, p. 968
Calvet, M., *2*, p. 158; *5*, p. 284; *6*, p. 483
Caramihai, M. D., *7*, p. 561; *10*, p. 865
Catană, E., *8*, p. 682
Cârloganu, C., *8*, p. 719; *12*, p. 1068
Călin, S., *8*, p. 686
Cătuneanu, R., *8*, p. 692
Călugăru, E. M., *3*, p. 193; *5*, p. 271
Cecal, A., *10*, p. 869; *11*, p. 1005
Cenuşe, Z., *4*, p. 282; *5*, p. 279
Cheţa, I., *7*, p. 596
Chircă, M., *1*, p. 23; *3*, p. 218
Chiriac, C. I., *2*, p. 113, *6*, p. 471
Chiriac, F., *2*, p. 113
Chiriţă, A., *2*, p. 157
Chiriţă, I., *2*, p. 157
Chirvase, A. A., *7*, p. 561; *10*, p. 865
Cilianu, S., *3*, p. 211
Cimpoae, D., *10*, p. 845
Ciocâzanu, I., *11*, p. 960
Ciomoş, F., *1*, p. 48
Ciugureanu, C., *6*, p. 488; *9*, p. 756; *10*, p. 855
Ciurchea, D., *11*, p. 968
Cimpeanu, A., *6*, p. 473
Cociaşu, C. A., *8*, p. 664
Constantin, D., *1*, p. 48
Constantinescu, V., *6*, p. 473
Contineanu, I., *8*, p. 686; *12*, p. 1055
Corobea, M., *8*, p. 664
Cosma, V., *2*, p. 138; *10*, p. 896
Costache, L., *2*, p. 148
Costişor, O., *12*, p. 1064
Crăescu, D . *2*, p. 113
Creţu, S., *4*, p. 299
Cristea, A., *10*, p. 845
Cristea, V., *11*, p. 975
Cruceanu, M., *9*, p. 766
Csunderlik, C., *9*, p. 753
Cucu, M., *1*, p. 19
Curcă, C. I., *12*, p. 1047
Cutcutache, A., *5*, p. 310
Cuza, O., *2*, p. 120; *6*, p. 461

D

Dan, L., *1*, p. 65
Dănilă, F., *1*, p. 7; *12*, p. 1059
Deleanu, T., *3*, p. 197
Diaconescu, R., *7*, p. 566
Dinu, M., *1*, p. 42
Dinu, N., *7*, p. 604
Dobrescu, D., *10*, p. 865
Dobrescu, V., *6*, p. 473
Doca, I., *11*, p. 979; *12*, p. 1071
Dobrinescu, D., *1*, p. 55
Dominte, L., *2*, p. 117; *6*, p. 485
Drăgan, D., *9*, p. 800
Drăghici, C., *1*, p. 7
Drelciuc, G., *1*, p. 31
Dumitrache, I., *10*, p. 865
Dumitrescu, G., *3*, p. 193
Dumitrescu, S., *7*, p. 626; *12*, p. 1076
Dura, D., *8*, p. 686

E

Enăchescu, M., *1*, p. 23
Eliu-Ceauşescu, V., *9*, p. 753; *12*, p. 1064

F

Fabian, A., *2*, p. 125
Făgărăşan, E., *8*, p. 725
Făgărăşan, M., *8*, p. 725
Fărcăşanu, I., *2*, p. 125; *3*, p. 209
Fey, L., *3*, p. 209; *10*, p. 912
Filip, P., *4*, p. 269
Filipescu, L., *5*, p. 287; *11*. p. 979; *12*, p. 1071
Fischer, L., *7*, p. 626;
Floarea, O., *1*, p. 51; *4*, p. 317; *5*, p. 316; *6*, p. 506; *9*, p. 784; *11*, p. 995; *12*, p. 1089
Florea, S., *7*, p. 583
Florescu, M., *3*, p. 189; *8*, p. 657
Floriţa, C., *5*, p. 274
Foca, N., *10*, p. 869
Furtună, I., *11*, p. 968

G

Gaza, M., *1*, p. 65
Geană, D., *4*, p. 304; *5*, p. 303; *11*, p. 951
Georgescu, C. A., *10*, p.
Georgescu, E., *1*, p. 37
Gheorghe, A. V., *4*, p. 335; *6*, p. 530; *10*, p. 912
Ghergheaţă, E., *8*, p. 674
Gherţoiu, D., *2*, p. 153
Giurcă, R., *7*, p. 561; *8*, p. 674; *10*, p. 865
Giurginca, M., *4*, p. 287; *10*, p. 860
Goidea, D., *7*, p. 566; *12*, p. 1047
Golgoţiu, T., *10*, p. 869
Goliat, L., *6*, p. 479
Goldştein, A., *11*, p. 975
Grecu, I., *7*, p. 589
Grigoriu, I., *5*, p. 299
Gros, I., *5*, p. 274
Gurgacz, W., *7*, p. 620

H

Hagiu, C., *4*, p. 313; *6*, p. 492
Hegedüs, Z., *4*, p. 330
Herman, M., *4*, p. 335
Hîdi, F., *12*, p. 1076
Hogea, I., *1*, p. 19
Hopîrtean, E., *2*, p. 138; *5*, p. 321; *10*, p. 896
Horoba, E., *3*, p. 211
Hubert, R., *10*, p. 845
Hâncu, D., *9*, p. 796

I

Iacobini, A., *3*, p. 229
Ianculov, I., *1*, p. 65
Ifrim, L., *1*, p. 31; *6*, p. 515
Ilea, P., *9*, p. 770
Iliuţă, I., *7*, p. 574
Ioneci, I., *2*, p. 143; *4*, p. 336
Ionescu, E., *5*, p. 293
Ionescu, M., *4*, p. 299
Ionescu, N. I., *1*, p. 23; *3*, p. 218
Ioviţă, V., *9*, p. 753
Iovu, M., *6*, p. 465; *7*, p. 578; *10*, p. 845
Iqbal, M., *10*, p. 845
Ivan, G., *4*, p. 287; *10*, p. 860; *12*, p. 1059
Ivăşcan, Ş., *2*, p. 155

J

Jinescu, G., *3*, p. 295; *5*, p. 506; *7*, p. 604
Jinescu, V., *11*, p. 946
Jitaru, I., *8*, p. 692

K

Katay, G., *10*, p. 902
Kolck, H., *1*, p. 65
Kormos, F., *5*, p. 324; *10*, p. 902

L

Lattas, S., *7*, p. 596; *12*, p. 1080
Lazăr, M., *1*, p. 81
Lazău, I., *1*, p. 27;
Leibovici, B., *1*, p. 81;
Lenţa, L., *6*, p. 531
Ligner, H., *2*, p. 138
Liteanu, C., *2*, p. 138
Luca, C., *2*, p. 143; *4*, p. 336
Luca, N., *11*, p. 979

M

Macovei, F., *7*, p. 561; *10*, p. 865
Mancaş, D. G., *9*, p. 800
Manoliu, C., *2*, p. 148
Marchidan, D., *12*. p. 1055
Maria, G., *4*, p. 293
Marica, E., *7*, p. 561; *10*, p. 865
Marin, 2., *4*, p. 278
Marinoiu, V., *7*, p. 620; *11*, p. 990
Mateescu, C. D., *10*, p. 906
Mateescu, G. A., *10*, p. 906
Mateescu, I., *8*, p. 682
Mateescu, M., *9*, p. 762
Matei, S., *6*, p. 531; *11*, p. 963
Maurer, E., *6*, p. 479
Maxim, C., *3*, p. 215
Mărculescu, N., *7*, p. 566; *12*, p. 1047
Matieş, R., *5*, p. 274
Măruţoiu, C., *4*, p. 330; *5*, p. 324; *10*, p. 913
Meghea, A., *5*, p. 287; *10*, p. 860
Mendel, T., *6*, p. 531
Menessy, I., *11*, p. 975
Meroiu, E., *1*, p. 23; *3*, p. 218; *6*, p. 515
Mihai, I., *10*, p. 869
Mihai, M., *1*, p. 51; *4*. p. 317; *5*, p. 316; *6*, p. 506; *9*, p. 784; *11*, p. 995; *12*, p. 1089
Mihail, R., *4*, p. 293
Mihăilă, G., *1*, p. 31
Miron, V., *7*, p. 566
Missir, A., *2*, p. 157
Moga-Gheorghe, S., *2*, p. 120; *6*, p. 461; *11*, p. 960; *12*, p. 1055
Moldovan, Z., *9*, p. 803
Muja, I., *3*, p. 202; *7*, p. 566; *12*, p. 1047
Muntean, O., *9*, p. 780
Munteanu, D., *2*, p. 155
Munteanu, F., *10*, p. 865
Mureşan, L., *2*, p. 153
Musca, G., *2*, p. 109; *7*, p. 561
Mercheş, M., *8*, p. 692

N

Nedelcu, G., *8*, p. 692
Naum, N., *10*, p. 850
Neamţu, M., *7*, p. 589
Negulescu, I., *3*, p. 193; *5*, p. 271
Nichitoiu, D., *6*, p. 492
Nicola, M., *6*, p. 511
Nicolau, A., *1*, p. 23
Niculescu, S., *8*, p. 674
Nuţiu, M., *1*, p. 80
Nicu, V., *9*, p. 790

O

Oancea, D., *4*, p. 304
Oniciu, L., *1*, p. 48; *2*, p. 153; *6*, p. 511; *7*, p. 626; *9*, p. 770;
Oniscu, C., *3*, p. 211

P

Palade, T., *1*, p. 80
Palibroda, N., *3*, p. 239
Panovici, I., *2*, p. 148
Panţîru, E., *2*, p. 155
Paraira, M., *2*, p. 158; *5*, p. 284; *6*, p. 483
Paraschiv, N., *11*, p. 990
Parkih, D., *12*, p. 1104
Paşcanu, N., *5*, p. 299
Patriciu, M., *3*, p. 215
Pavel, A., *4*, p. 338; *5*, p. 328; *7*, p. 628
Pătraşcu, C., *1*, p. 55
Pătraşcu, E., *3*, p. 223; *4*, p. 308; *5*, p. 293
Pătrăşcioiu, C., *11*, p. 990
Pepenar, I., *12*, p. 1108
Petrescu, S., *5*, p. 299; *6*, p. 532; *9*, p. 776
Petrescu, V., *9*, p. 776
Petrovanu, M., *1*, p. 81;
Pica, E. M., *11*, p. 1010
Pincovschi, E., *3*, p. 223; *4*, p. 308; *10*, p. 873
Pîrvulescu, S., *1*, p. 37
Pop, G., *2*, p. 109; *4*, p. 293; *5*, p. 265
Popa, A., *7*, p. 561
Popa, A. A., *3*, p. 193; *5*, p. 271
Popa, G. D., *8*, p. 710
Popescu, D., *4*, p. 304
Popescu, G., *9*, p. 762
Popoiu, S., *1*, p. 37
Popovici, E., *9*, p. 766
Popovici, P., *5*, p. 265
Prejmereanu, I., *1*, p. 13
Protopopescu, V., *1*, p. 37
Puricel, E., *3*, p. 239

Q

Qiu Xing-Chu, *7*, p. 586

R

Radovici, C., *5*, p. 293
Radu, L., *2*, p. 155
Răcaru, G., *2*, p. 113
Roşca, I., *10*, p. 869
Rotar, M., *9*, p. 753
Rotaru, V., *10*, p. 869
Rus, E. M., *1*, p. 48; *6*, p. 511
Rus, G., *1*, p. 13
Rusnac, L., *2*, p. 109
Rusu, L., *11*, p. 1014
Russu, J., *2*, p. 125; *3*, p. 209
Raşca, A., *9*, p. 796

S

Sandru, D., *8*, p. 670
Sandu, I., *6*, p. 503; *11*, p. 968
Sarău, A., *5*, p. 265
Sava, I. M., *3*, p. 236
Saxena, R. S., *12*, p. 1104
Sârbu, C., *4*, p. 330; *5*, p. 324; *10*, p. 913
Sârbu, P., *4*, p. 299
Sârbu, S., *8*, p. 706
Sârghie, I., *3*, p. 244
Săcărescu, B., *6*, p. 479
Sălcudeanu, G., *8*, p. 706
Săndulescu, C., *8*, p. 674
Săndulescu, R., *7*, p. 589
Schmidt, L., *1*, p. 68
Sclifos, M., *6*, p. 531
Segal, B., *1*, p. 81;
Sfinţescu, C., *8*, p. 682
Simion, C., *3*, p. 244
Spiratos, M., *2*, p. 117; *6*, p. 485
Spoitu, C. M., *9*, p. 780
Stan, T., *7*, p. 566
Stănescu, L., *8*, p. 682
Stoica, R., *6*, p. 479
Strătulă, C., *7*, p. 596; *12*, p. 1080
Stuleanu, C., *9*, p. 762
Suciu, I., *3*, p. 218
Székely, G., *6*, p. 479
Szép, A., *1*, p. 31; *6*, p. 515
Stoica, L., *8*, p. 692

Ş

Şerban, S., *4*, p. 269; *5*, p. 265; *8*, p. 670
Şimandan, T., *2*, p. 109
Şternberg, S., *1*, p. 74; *6*, p. 511; *9*, p. 776
Şunel, V., *9*, p. 756; *10*, p. 855

T

Talianu, I., *7*, p. 596
Tănase, I., *2*, p. 143; *4*, p. 336
Tănăsescu, R., *3*, p. 197
Telea, C., *8*, p. 686
Teodorescu, Ş., *9*, p. 806; *11*, p. 1014
Teuşdea, M., *3*, p. 197
Tocan, I., *2*, p. 129
Todea, I. N., *4*, p. 322; *6*, p. 522
Todor, Ş., *2*, p. 125; *3*, p. 209
Tofan, A., *10*, p. 869
Tomescu, C., *1*, p. 19
Tomescu, G., *4*, p. 299
Tomi, P., *5*, p. 265
Toneanu, S., *8*, p. 724
Trantabăţ, G., *9*, p. 770
Trifan, M., *4*, p. 278
Topan, V. A., *2*, p. 153
Tudorache, E., *6*, p. 465
Tudose, R. Z., *2*, p. 132; *4*, p. 322; *6*, p. 522; *7*, p. 611; *9*, p. 796 *12*, p. 1096
Truşcan, I., *2*, p. 113

Ţ

Ţepeş, G., *4*, p. 299
Ţepeş, I., *11*, p. 1005

U

Urseanu, F., *1*, p. 7

V

Vasilescu, G., *12*, p. 1071
Vasilescu, P., *3*, p. 215; *10*, p. 889
Vicol, O., *1*, p. 61
Vilics, T., *5*, p. 274
Vinţan, L., *7*, p. 566
Vişan, T., *9*, p. 776
Vitan, F., *2*, p. 132; *7*, p. 611; *12*, p. 1096
Vîlcu, R., *4*, p. 282; *5*, p. 279
Vlad, I., *1*, p. 19
Vlădea, R., *2*, p. 109
Vlădescu, L., *8*, p. 724; *9*, p. 803
Vodnar, I., *6*, p. 499
Voicilă, C., *9*, p. 762
Voiculescu, N., *2*, p. 117; *6*, p. 485
Voin, I., *3*, p. 215

W

Wadayo, B., *7*, p. 578
Wen, K. G., *10*, p. 850
Woinaroschy, A., *8*, p. 697; *10*, p. 879

Z

Zaharia, A., *5*, p. 287; *11*, p. 979
Zălaru, F., *1*, p. 37
Zăvoianu, D., *2*, p. 120; *6*, p. 461; *11*, p. 960; *12*, p. 1055
Zăvoianu, R., *2*, p. 120
Zhang-I in, *7*, p. 586
Zhu Xing-Quan, *7*, p. 586
Zăinescu, C., *9*, p. 796

Index alfabetic pe subiecte pe anul 1986

A

Absorbţia atomică, determinarea microelementelor în fosfogips prin ~ *10*, 865
Absorbţia bioxidului de carbon şi hidrogenului sulfurat, coloane pentru ~ *12*, 1080
Absorbţia în coloanele instalaţiilor de epurare *7*, 596
Absorbţia cu reacţie chimică rapidă *9*, 786
Absorbţia trioxidului de sulf în procesul de oxidare *6*, 499
Acetaldehida obţinută prin bioconversia etanolului *7*, 511
Acid azotic ca agent de dezagregare a fosfaţilor *4*, 313
Acid azotic în îngrăşăminte. Brevet R.S.R. *1*, 26
Acid 3,3',4,4'-benzofenontetracarboxilic, sinteză *3*, 202
Acid cianacetic, sinteză *5*, 271
Acid cianhidric, explozivitatea amestecurilor cu aer *4*, 304
Acid fosforic, determinări viscozimetrice *6*, 532
Acid fosforic, tehnologie, *10*, 865
Acid L-2-amino-3-hidroxibutanoic, complexarea cadmiului şi plumbului cu ~ *12*, 1104
Acid 1-naftol-4-sulfonic, obţinere. Brevet R.S.R. *8*, 736
Acid nitrozoiminobarbituric, reducere la 4,5-diaminouracil *6*, 530
Acid N-(*p*-amino-benzoil)-L-asparagic în sinteza unor agenţi antitumorali *10*, 855
Acid ortofosforic în procesul de amonizare *6*, 492
Acid *p*-(fenilsulfonamido)-benzoic, derivaţii săi tioureidici *2*, 157
Acid sulfuric, fabricare *6*, 499
Acid sulfuric, reducerea consumului de materiale în producţia sa *5*, 299
Acizi alifatici obţinuţi prin oxidarea parafinelor. Brevet R.S.R. *7*, 573
Acizi dicarboxilici, conversie în monoesteri *4*, 299
Acizi etilenici nesaturaţi, polimeri pe baza lor. Brevet R.S.R. *3*, 208
Acizi graşi obţinuţi prin oxidarea parafinelor *7*, 573
Acizi, vezi şi: Neoacizi
Acrilat de 3-clor-2-hidroxipropil, sinteză *8*, 670
Acumulatoare alcaline, electrozi de zinc pentru ~ *1*, 48; *6*, 511
Aditiv pentru creşterea rezistenţei mecanice a îngrăşămintelor granulate *11*, 979; *12*, 1071
Aditivi antiuzură pentru lubrifianţi. Brevet R.S.R. *6*, 472
Aditivi detergenţi, dispersanţi, antirugină, pentru uleiuri de motor *10*, 864
Aditivi detergenţi şi anticorozivi pentru carburanţi auto de tip benzine-metanol *8*, 710; Brevet R.S.R. *9*, 755
Aditivi detergenţi şi anticorozivi pentru motorină. Brevet R.S.R. *6*, 521
Adsorbţia cationilor metalici pe schimbători de ioni *1*, 42
Adsorbţie, determinarea capacităţii ~ la zeoliţi *9*, 766
Agenţi de nucleaţie, acţiunea lor asupra rezistenţei îngrăşămintelor granulate *11*, 979; *12*, 1071
Agenţi de suprafaţă anionici hidrofili *6*, 479
Agenţi de suprafaţă neionici, antispumanţi pe bază lor *6*, 491
Albitori optici 1,3-diarilpirazolinici *1*, 13
Alcani ca bază pentru sinteza acidului 3,3',4,4'-benzofenontetracarboxilic *3*, 202
Alchil, cloruri de ~, sinteze *2*, 109
Alchilbenzen cu catenă mai mare de C_8. Brevet R.S.R. *4*, 318
Alchilbenzenici, derivaţi ~, determinare cromatografică *3*, 239
Alchine, polimerizare cu derivaţi aluminiu-organici *6*, 485
Alcool 2-etilhexilic sulfatat, sare de sodiu, utilizare la condiţionarea detergenţilor *6*, 479
Alcool etilic, bioconversia la acetaldehidă *7*, 561
Alcool metilic, adiţia la izoamilene *12*, 1047
Aldehidă acetică — propenoxid, sistem binar ~, echilibre de fază *4*, 282
Aldehide aromatice, condensare cu nitrili *12*, 1055
Aluminiu, analiza din site moleculare *3*, 244
Aluminiu în calitate de catalizator pentru condensarea anilinei *3*, 197
Aluminiu în calitate de catalizator pentru metilarea fenolului *3*, 218
Aluminiu, clorură de ~ hexahidrat, obţinere *3*, 222
Aluminiu-organici, derivaţi ~ ai bisdimetilglioximaţilor metalici *2*, 117
Aluminiu-organici, derivaţi ~ în sisteme catalitice de polimerizare *6*, 485
Amide, sinteze pe bază de dimetilformamidă *2*, 113
Aminarea metanolului, catalizatori pentru ~ *5*, 265
Amine ca agenţi de fotostabilizare *8*, 677
Amine aromatice, separarea lor din ape reziduale *1*, 74
Amine, sinteze pe bază de dimetilformamidă *2*, 113
Amine, termodinamica procesului de sinteză *3*, 269
Amino-alcooli cu acţiune antireumatică *2*, 125
Aminoacizi, complecşi metalici cu ~ *7*, 589

5-Aminobenzimidazol-2-onă, preparare. Brevet R.S.R. *1*, 41
Amitriptilină, cercetări prin spectrometrie de masă *8*, 725
Amoniac din gaz natural *12*, 1
Amoniac, reactor pentru sinteza sa *10*, 873
Amonizarea acidului ortofosforic *6*, 492
Analgezice, intermediari pentru ~ *6*, 533
Analiza chimică a aluminiului din site moleculare *3*, 244
Analiza chimică a derivaţilor 1,2,4-triazolici *9*, 756
Analiza cinetică în studiul sintezei Fischer-Tropsch *4*, 293
Analiza dispersională trifactorială la optimizarea conversiei acizilor dicarboxilici *4*, 299
Analiza fizico-chimică a derivaţilor acidului N-(*p*-aminobenzoil)-N-asparagic *10*, 855
Analiza statistică a datelor stratului fluidizat circulant *3*, 229
Analiza termică a amonizării acidului ortofosforic *6*, 492
Analiza termodiferenţială a unor complecşi cu bioelemente *7*, 589
Analiza termodiferenţială a pirofosfatului acid de sodiu *8*, 692
Analiza termodiferenţială a tereftalat-bishidrozidonelor *6*, 461
Analiza termodiferenţială a zeoliţilor sintetici *9*, 766
Analiza termogravimetrică a unor complecşi de bioelemente *7*, 589
Analiza termogravimetrică a negrului de fum *11*, 968
Analize, vezi şi: Colorimetrie, Cromatografie, Derivatografie, Difractometrie, Electroforeză, *p*H-metrie, Potenţiometrie, Roentgenografie, Spectrometrie, Spectroscopie etc.
Anestezice pe bază de N,N'-bis(cloracetil)benzidină *10*, 845
Anhidridă borică granulată, preparare în strat fluidizat. Brevet R.S.R. *10*, 864
Anilină, condensare la difenilamină *3*, 197
Anionit puternic bazic. Brevet R.S.R. *2*, 142
Anioniţi, vezi şi: Răşini schimbătoare de ioni
Anticorozivă, protecţie a metalelor prin stanare *4*, 303
Anticorozivă, protecţie, vezi şi: Aditivi; Coroziune
Antiinflamatori pe bază de 6-etoxi-1,2-dihidro-2,2,4-trimetilchinolină. Brevet R.S.R. *9*, 817
Antifibrilanţi pe bază de N,N'-bis(aminoacetil)benzidine *10*, 845
Antioxidanţi fenolici pentru elastomeri *4*, 287
Antireumatici de tip esteric, sinteze *2*, 125
Antispumanţi pe bază de agenţi de suprafaţă neionici *6*, 490
Antitumorali, agenţi ~ pe bază de azotopirite *10*, 855
Apă, dozare în metiletilcetonă *1*, 65
Apă oxigenată, descompunere *12*, 1064
Ape reziduale, epurare *1*, 74; Brevet R.S.R. *3*, 222
Ape reziduale, recuperarea coagulanţilor din acestea. Brevet R.S.R. *8*, 696
Argint în pulbere strălucitoare. Brevet R.S.R. *1*, 55
Argon, plasmă de ~ în sinteza nitrurii de titan *1*, 27
Aromatice, amine ~, eliminarea lor din ape reziduale *1*, 74
Automatizarea conducerii procesului de separare a propenei *11*, 990
Automatizarea reglării agregatelor de pile de combustie *12*, 1076
Auxiliari pentru pielărie (neutralizare şi retanare). Brevet R.S.R. *10*, 914. Brevet R.S.R. *2*, 124
Auxiliari pentru polimerizare pe bază de dimetilmaleat. Brevet R.S.R. *8*, 736
Auxiliari textili — emolient pe bază de N-polioxietilenalchilamidofosfaţi *10*, 919
Auxiliari textili, vezi şi: Albitori, Coloranţi, Uleiere
Azoici, coloranţi ~ pentru fibre poliesterice *1*, 7
Azotat de amoniu ca îngrăşământ. Brevet R.S.R. *6*, 491; *11*, 979; *12*, 1071
Azotiperite cu suport de esteri ai acidului N-(*p*-amino-benzoil)-L-asparagic *10*, 855

B

Bancă de date pentru proprietăţile fizice ale substanţelor *5*, 310
Baterie de pile de combustie, simularea procesului *6*, 626
Baterie primară Li/Cu cu cloruri topite *9*, 776
Baterii, vezi şi: Pile
Benzen, alchilarea sa. Brevet R.S.R. *4*, 316
Benzină auto, aditivi anticorozivi şi detergenţi pentru ~ *8*, 710. Brevet R.S.R. *9*, 755
3,3',4,4'-Benzofenontetracarboxilic, acid ~, sinteză *3*, 202
Benzofurobenztiazol, obţinere prin reacţia Herz *7*, 583
1,4-Benzodiapine, analiză cromatografică *10*, 913
Benzoxazoli 2-substituiţi, sinteze *6*, 471
Bioactiv, produs ~ pe bază de 1,1-oxi-bis-(4N-*p*-clorfenoxibutiramido)-benzen *9*, 789
Bioactive, produse ~ din clasa benzofurobenztiazolilor *7*, 583
Bioactive, produse ~ vezi şi: Medicamente
Bioactivitatea unor combinaţii organice şi anorganice cu metale *7*, 589
Bioactivitatea unor derivaţi 1,2,4-triazolici *9*, 756
Bioconversia alcoolului etilic *7*, 561
Biomasă, gazeificarea sa *8*, 664
Biosinteză, conducerea on-line a procesului *10*, 865
Biotehnologie, realizări şi perspective *8*, 657
Bioxid de carbon, reacţie de hidrogenare *8*, 686
Bisdimetilglioximaţi metalici, reacţie cu trietilaluminiu *2*, 117
terţ-Bis(N-3 si 4-hidroxipiperidino)-*p*-xileni, preparare *7*, 578
Bisulfat de potasiu, preparare. Brevet R.S.R. *7*, 560
Borat de fenilmercur, determinare polarografică *4*, 336
terţ-Butanol-propenoxid, echilibru lichid-vapori în acest sistem *5*, 279
Butene liniare, preparare *7*, 566

C

Cadmiu, complexare cu acid L-2-amino-3-hidroxibutanoic *12*, 1104
Calciu, carbonat de ~, descompunere cu clorură de amoniu *1*, 31; *6*, 515
Calculator electronic utilizat în analiza structurală a cianuratului de nichel *1*, 80
Calculator electronic utilizat în biosinteză *10*, 865
Calculator electronic utilizat la separarea produselor petrochimice *11*, 990
Carbonat de calciu, descompunere cu clorură de amoniu *1*, 31; *6*, 515
Carburant auto, aditivi anticorozivi şi detergenţi pentru ~ *8*, 710; Brevet R.S.R. *9*, 755
Catalază, extracte de ~, purificarea lor *8*, 674
Cataliza cu transfer de fază *2*, 109
Catalizator de aluminiu în condensarea anilinei *3*, 197
Catalizator de aluminiu în metilarea fenolului *3*, 218
Catalizator de cobalt în oxidarea parafinelor *4*, 287
Catalizator de crom în oxidarea parafinelor *4*, 278
Catalizator de mangan în oxidarea parafinelor *4*, 278
Catalizator de oxid de crom în reacţii de esterificare *8*, 670
Catalizator de pentoxid de vanadiu în oxidarea bioxidului de sulf *6*, 499
Catalizator de potasiu în oxidarea parafinelor *4*, 278
Catalizatori de hidrogenare pe bază de oxizi metalici *8*, 686
Catalizatori de oxidare pe bază de naftenaţi şi octoaţi metalici *7*, 574
Catalizatori de silice-alumină pentru aminarea metanolului *5*, 265
Catalizatori uzaţi, analiza lor pentru determinarea vanadiului şi fierului *1*, 61
Catalizatori uzaţi, recuperarea platinei din aceştia *1*, 37
Catalizatori zeolitici folosiţi la izomerizarea xilenilor *10*, 856
Cationi metalici, adsorbţia lor pe schimbători de ioni *1*, 42
Cationiţi, vezi: Schimbători de ioni
Cauciuc, antioxidanţi fenolici pentru ~ *4*, 287
Cauciuc, influenţa oxidului de zinc asupra vulcanizării *12*, 1059
Cauciuc utilizat pentru curele de transmisie. Brevet R.S.R. *5*, 323
Cauciuc de uz general. Brevet R.S.R. *5*, 315
Cianacetaţi de metil şi etil, sinteze *3*, 193
Cianacrilici, esteri ~ sinteze *3*, 193; *5*, 271
Cianurat de nichel, analiză structurală *1*, 80
Ciclohexilamină, derivaţii săi N-monoalchilaţi. Brevet R.S.R. *7*, 560
Cinetic, model ~ pentru sinteza Fischer-Tropsch *4*, 293
Cinetice, determinări ~ în cercetarea eficienţei antioxidanţilor *4*, 287
Cinetice, determinări ~ în descompunerea carbonatului de calciu *1*, 31; *6*, 515
Cinetice, determinări ~ în precipitarea hidroxidului de magneziu *4*, 308
Cinetice, determinări ~ în reacţii de trimerizare a formaldehidei *1*, 23
Cinetice, determinări ~ asupra reactivităţii în sistemele solid-fluid *9*, 790
2-Clor-fenoxiacetatul de metil în procesul de clorosulfonare *3*, 211
4-Clor-1-metilpiperidina, ca intermediar pentru analgezice *6*, 533
5-(5-Cloro-2-piridilazo)-2,4-diaminotoluen — reactiv pentru determinarea cobaltului *7*, 586
Clorură de aluminiu hexahidrat, preparare. Brevet R.S.R. *3*, 222
Clorură de amoniu ca agent de descompunere a carbonatului de calciu *1*, 31; *6*, 515
Cloruri de alchil, sinteze *2*, 109
Coagulanţi pentru tratarea apelor reziduale. Brevet R.S.R. *8*, 696
Cobalt, adsorbţia sa pe răşini schimbătoare de ioni *1*, 42
Cobalt, catalizator cu ~ folosit la oxidarea parafinei *4*, 278
Cobalt, determinarea colorimetrică cu 5-(5-cloro-2-piridilazo)-2,4-diaminotoluen *7*, 586
Cobalt, determinarea potenţiometrică în oţeluri speciale *10*, 902
Cobalt, naftenat de ~ în calitate de catalizator de oxidare *7*, 574
Cobalt, octoat de ~ în calitate de catalizator de oxidare *7*, 574
Cocserie, gaz de ~, distilare *3*, 239
Cocsochimice, resurse ~, recuperarea fenolilor *8*, 682
Colagen, derivaţi hidroetoxilaţi de ~ *7*, 582
Coloane de absorbţie şi desorbţie, relaţii de echilibru *12*, 1080
Coloane de absorbţie pentru instalaţiile din rafinării *7*, 596
Coloane de fluidizare cu contact diferenţial *4*, 322; *6*, 522
Coloane de fracţionare, dinamica proceselor *7*, 620
Coloane de rectificare a amestecurilor multicomponente *8*, 697; *10*, 879
Coloane de separare a propenei din gaze de cracare *11*, 990
Coloranţi pentru fibre sintetice tip Samaronblau GS *9*, 762
Coloranţi pe bază de acid 1-naftol-4-sulfonic. Brevet R.S.R. *8*, 736
Coloranţi pe bază de *p*-fenetidină *1*, 7
Colorimetrică, determinare a aluminiului din site moleculare *3*, 244
Colorimetrică, determinare a cobaltului în oţeluri şi aliaje *7*, 586
Combustia adiabatică a amestecurilor acid cianhidric—aer *4*, 304
Combustibil gazos din cărbune *8*, 686
Combustibili gazoşi din biomasă *8*, 664
Combustibili, nori de vapori ~ *8*, 719
Complecşi de bioelemente cu aminoacizi *7*, 589
Complecşi, tiocianaţi metalici ~ în chimia analitică *2*, 158; *5*, 284; *6*, 484
Complex de cobalt cu 5-(5-cloro-2-piridilazo)-2,4-diaminotoluen *7*, 586
Complex de dimetilformamidă ca intermediar de sinteză *2*, 113
Complex de nichel cu politiosemicarbazida *6*, 488
Complexanţi, agenţi ~ ai ionului Cu^{2+} *10*, 896
Complexarea cadmiului şi plumbului cu acid L-2-amino-3-hidroxibutanoic *12*, 1104
Condensarea catalitică a anilinei *3*, 197
Conducerea automată a biosintezelor *10*, 865
Conducerea automată în separarea produselor petrochimice *11*, 990
Conducte industriale, viteza fluidelor în ~ *11*, 995
Conductometrică, determinare ~ a aluminiului din site moleculare *3*, 244
Coroziune, inhibitor de ~ peliculogen. Brevet R.S.R. *7*, 514
Coroziunea, măsurarea rezistenţei la ~ a acoperirilor electrochimice. Brevet R.S.R. *7*, 560
Coroziune, rezistenţă la ~ a oţelurilor cu crom *1*, 68
Coroziunea aliajelor pe bază de plumb *10*, 906
Coroziunea armăturii din oţel zincate, combaterea sa *12*, 1108
Coroziunea componentelor tubulare ale cuptoarelor petrochimice *4*, 338; *5*, 328
Coroziunea cuprului în bromură de litiu *2*, 155
Coroziunea electrocatalizatorilor *2*, 153
Coroziunea oţelului OL-38 în bromură de litiu *2*, 155
Coroziunea în sistemul Cu-Fe — soluţie de bromură de litiu *2*, 155
Cracare catalitică, obţinerea fracţiunii de hidrocarburi C *4* *7*, 566
Cracare, gaze de ~ separarea propenei din acestea *11*, 990
Cristalizarea hidroxidului de magneziu în medii amoniacale *4*, 308
Crom, catalizator cu ~ folosit la oxidarea parafinei *4*, 278
Crom, determinare potenţiometrică în oţeluri speciale *10*, 902
Crom, oţeluri cu ~ rezistente la coroziune *1*, 68
Crom, oxid de ~ în componenţa catalizatorului de esterificare *8*, 678
Cromatografică, separare ~ a componenţilor flavonici *1*, 81
Cromatografică, separare ~ a reactanţilor la aminarea metanolului *5*, 265
Cromatografie în fază gazoasă, analiza insecticidelor organofosforice *9*, 800
Cromatografie în fază gazoasă, cercetarea complexilor de tiocianaţi metalici *5*, 284
Cromatografie în fază gazoasă, cercetarea derivaţilor triciclo $(5,2,1,0^{1,1})$ decanului *9*, 753
Cromatografie în fază gazoasă, cercetarea reacţiilor de hidrogenare *3*, 209
Cromatografie în fază gazoasă, determinarea compuşilor alchilbenzenici *3*, 239
Cromatografie în fază gazoasă, determinarea tetralinei şi decalinei din naftalină *2*, 151
Cromatografie în fază gazoasă, dozarea apei în metiletilcetonă *1*, 65
Cromatografie în strat subţire, detecţie cu luminofori *4*, 330; *5*, 324; *10*, 913
Cromatografie în strat subţire, separarea unor 1,4-benzodiazepine *10*, 913

Cromofori tranziționali în matrice vitroasă *11*, 975
Cupru, în combieții heteropolinucleare *12*, 1064
Cupru, complecși cu aminoacizi *7*, 588
Cupru, comportarea la coroziune *2*, 155
Cupru, electrozi de Cu^1 -selectivi *10*, 986
Cupru, recuperare din piese electrotehnice degradate. Brevet R.S.R. *6*, 482
Cuptoare petrochimice, componente tubulare *4*, 338; *5*, 328
Curgerea lichidelor în filme subțiri *2*, 132; *7*, 611; *9*, 796; *12*, 1096
Curgerea solidelor în strat fluidizat *4*, 322; *6*, 522
Curgere vîscoasă *1*, 51; *4*, 317; *5*, 316; *6*, 506; *9*, 784; *12*, 1089

D

Decalină, determinare gaz-cromatografică *2*, 151
Degradarea oxidativă a polioxialchilaților *1*, 19
Derivatografică, analiză ~ a azotatului de amoniu *11*, 979; *12*, 1071
Derivatografice, cercetări ~ a complexilor de nichel cu politiosemicarbazide *6*, 488
Derivatografice, cercetări ~ asupra zeoliților tip ZFC *9*, 766
Derivați organici halogenați în calitate de catalizatori la clorurarea alcoolilor *2*, 109
Detergent, aditiv ~ pentru carburanți auto *8*, 710; Brevet R.S.R. *9*, 755
Detergent, aditiv ~ pentru uleiuri de motoare. Brevet R.S.R. *10*, 864
Detergenți, condiționare cu alcool 2-etilhexilic sulfatat, sare de sodiu *6*, 479
Dialilamină, separare prin distilare. Brevet R.S.R. *7*, 560
4,5-Diaminouracil, din acid nitrozoaminobarbituric *6*, 530
Dialilmaleat, preparare *8*, 736
Dianhidrida acidului benzofenontetracarboxilic *3*, 202
1,3-Diarilpirazolinici, albitori optici ~ *1*, 13
Diciclopentadienă, derivații triciclici ai acesteia *9*, 753
Difenilamină prin condensarea anilinei *3*, 197
Difenileter substituit, preparare. Brevet R.S.R. *10*, 872
Difractometrică, analiză ~ a azotatului de amoniu *11*, 979; *12*, 1071
Dihidroxicarbilfosfonat de amoniu ca aditiv antirugină pentru lubrifianți. Brevet R.S.R. *6*, 472
Dimetilformamida, intermediari pe bază de ~ *2*, 113
2,2-Dimetoxipropan, determinarea din amestecuri prin spectrometrie IR *2*, 140
Dispersant, aditiv ~ pentru uleiuri de motor *10*, 864
Distilarea gazului de cocserie *3*, 239
Distilarea țițeiului, recuperarea căldurii în instalație *1*, 55
Distilare în vid, instalație de ~ *1*, 55
Disulfation — insecticid organofosforic *9*, 800

E

Echlibru lichid-vapori în sistemul propenoxid—aldehidă acetică *4*, 282
Economia de materiale în fabricarea acidului sulfuric *5*, 299
Elastomeri, antioxidanți fenolici pentru ~ *4*, 289
Elastomeri, îmbunătățirea prelucrabilității cu aditivi nitrozobenzenici *10*, 860
Electrocatalizatori, coroziunea acestora în pilele de combustie *2*, 153
Electrochimică, oxidare ~ a aminelor din ape reziduale *1*, 74
Electrochimică, reducere ~ a compușilor fenilmercurici *2*, 143
Electrochimice, acoperiri ~ ca protecție anticorozivă *7*, 560
Electrocorindon, granule de ~, comportarea în strat fluidizat *4*, 322; *6*, 512
Electrod Cu^{2+} — selectiv, realizarea sa *2*, 138; *10*, 896
Electroforetică, determinare ~ în studiul catalazei *8*, 674
Electrolit topit, pilă cu ~ *9*, 776
Electronomicroscopie, măsurarea imaginilor *8*, 706
Electrozi aer/zinc în elemente de acumulator *6*, 511
Electrozi de bioxid de staniu pentru titrări potențiometrice *10*, 907
Electrozi în pile plumb-acid sulfuric *10*, 906
Electroliză cu electrolit topit, obținerea sodiului metalic prin ~ *9*, 776
Electrozi de platină pentru titrări potențiometrice *10*, 902
Electrozi de wolfram pentru măsurări industriale *5*, 321
Electrozi de zinc pentru acumulatori alcalini *1*, 48
Energie critică *11*, 946
Epiclorhidrina ca agent de esterificare *8*, 670
Epurarea apelor reziduale, vezi: Ape reziduale
Esteri cu acțiune antireumatică *2*, 125
Esteri cianacricili, sinteze *3*, 193; *5*, 271
Esterificarea trietanolaminei. Brevet R.S.R. *7*, 466
Etilenici, acizi ~, rășini pe baza lor *3*, 308
6-Etoxi-1,2-dihidro-2,2,4-trimetilchinolină, derivați de ~ ca antiinflamatori. Brevet R.S.R. *9*, 817

F

Farmaceutice, produse ~, vezi: Medicamente
Fenilacetonitril, condensare cu unele aldehide aromatice *12*, 1055
4-Fenil-1,3-dioxan în reacții de hidrogenoliză *3*, 209
Fenilmercurici derivați, reducerea lor electrochimică *2*, 143
p-Fenitidină, coloranți pe bază de ~ *1*, 7
Fenol, metilare catalitică *3*, 218
Fenoli recuperați din resurse cocso-chimice secundare *8*, 682
Fenolici, antioxidanți ~ pentru elastomeri *4*, 287
Fenosept, analiză polarografică *4*, 336
Fibre sintetice, coloranți pentru ~ *9*, 762
Fier (III), determinări în catalizatori de vanadiu (V) *1*, 61
Filme lichide continui *10*, 889
Filme subțiri din amestec polietilenă d.j./polipropilenă *6*, 473
Fire poliamidice, cercetarea procesului de uleiere *3*, 215
Flavoidic, hidrosolubil derivat ~ Brevet R.S.R. *7*, 603
Flavonici, componenți ~ vegetali, separare cromatografică și determinare spectrală *1*, 81
Flexibil, sisteme tehnologice ~ *11*, 987
Fluide, ecuații de stare *5*, 303; *11*, 951
Fluidizare continuă cu contact diferențial *4*, 322; *6*, 522
Fluidizare în strat circulant *3*, 229
Fluorescență, vezi: Luminofori
Formaldehidă, reacții de trimerizare *1*, 23
Formiați, sinteză pe bază de dimetilformamidă *2*, 113
Fosfat diamoniacal, adiție la azotat de amoniu *11*, 979
Fosfați naturali, dezagregare cu acid azotic *4*, 311
Fosfogips, valorificare industrială *10*, 865
Fotostabilizarea poliolefinelor cu amine împiedicate steric *8*, 677
Filtrare, spălarea precipitatului *7*, 604
Fracționare, dinamica proceselor de ~ *7*, 620
Ftalat de pentaeritrită, obținere. Brevet R.S.R. *6*, 482

G

Galben de pinacryptol ca luminofor detector în analiza cromatografică *5*, 324
Gaz de cocserie, distilare *3*, 239
Gaz metan, reformare catalitică *12*, 1068
Gaz de sinteză din biomasă *8*, 664
Gaz de sinteză, fabricare *12*, 1068
Gaze lichefiate, rezervoare pentru ~ *7*, 628
Gazeificarea biomasei *8*, 664
Grafit coloidal — apă (sistem dispers) *11*, 968
Granulometria hidroxidului de magneziu *4*, 308
Granulometria detergenților condiționați *6*, 479
Granulometria îngrășămintelor stabilizate. *11*, 979; *12*, 1071
Greutăți atomice standard IUPAC *4*, 321
Gresare, compoziție de ~ pe bază de esteri de trietanolamină și acizi grași. Brevet R.S.R. *7*, 560

H

Heteropolinucleare, combinații ~ *12*, 1064
Hexatiocianoferat (III) de fier (III) — reactiv complex pentru chimia analitică *2*, 158; *6*, 483
Hidrazidone, sinteze *6*, 461
Hidrazina, oxidarea sa anodică pe electrocatalizator *2*, 153
Hidrocarburi din cărbune *8*, 686
Hidrocarburi fluide, exploatarea secundară a zăcămintelor de ~ *2*, 129
Hidrocarburi naftenice, oxidare catalitică *7*, 574
Hidrogen, obținere din apă cu utilizare de oxizi de mangan nestoichiometrici *6*, 503
Hidrogenarea bioxidului de carbon *8*, 686
Hidrogenoliza 4-fenil-1,3-dioxanului *3*, 209
Hidroliza nitrililor α,β-nesaturați *2*, 120; *6*, 461
Hidroxid de magneziu, preparare *3*, 223; *4*, 308
Hidroxid de magneziu, structură și proprietăți *5*, 293

I

Industria anorganică, cercetări în R.S.R. *3*, 189
Industria chimică, cercetări și realizări în R.S.R. *1*, 4; *11*, 941
Inhibitori de coroziune, vezi: Coroziune; Protecție anticorozivă
Insecticide organofosforice, analiza cantitativă *9*, 800
Instalații, vezi: Coloane; Conducte; Cuptoare; Reactoare; Recipiente; Rezervoare, precum și: Absorbție; Conducere automată; Distilare; Fluidizare; Fracționare; Modelare; Piroliză; Reformare
Intermediari pe bază de dimetilformamidă *2*, 113
Intermediari pe bază de *p*-fenitidină *1*, 7
Izoamilene, adiția metanului la ~ *12*, 1047
Izomerizarea xilenilor pe catalizatori zeolitici *10*, 850

Î

Îngrășăminte granulate — azotat de amoniu *11*, 979; *12*, 1071
Îngrășăminte stabilizate — azotat de amoniu, nitrocalcar. Brevet R.S.R. *6*, 491
Îngrășăminte, tehnologia nitrofosfaților *4*, 313
Îngrășăminte, tehnologie, valorificarea fosfogipsului *10*, 865

L

Lacuri pe bază de rășini diluabile cu apă. Brevet R.S.R. *3*, 208
Laxative, analiza polarografică a fenoseptului *4*, 336
Lichide, curgere în straturi subțiri *2*, 132; *7*, 611; *9*, 796; *12*, 1096
Lichide, curgere vîscoasă *1*, 51; *4*, 317; *5*, 316; *6*, 506; *9*, 748; *12*, 1089
Lichide în filme continui *10*, 889
Liganzi coordinați, reacții *2*, 117, *6*, 485
Litiu topit, electrod de ~ în pilele tip LiCl. *9*, 776
Lubrifiant pentru turnarea în formă a metalelor neferoase. Brevet R.S.R. *10*, 859
Lubrifianți de motor, aditivi detergenți, dispersanți și anticorozivi pentru ~ Brevet R.S.R. *8*, 672; *10*, 869
Luminofori anorganici și organici pentru analize cromatografice *4*, 330 *5*, 424; *10*, 913

M

Magneziu, hidroxid de ~, preparare *3*, 223; *4*, 308
Magneziu, hidroxid de ~, structură și proprietăți *5*, 293
Malation, vezi: Insecticide organo-fosforice
Mangan, catalizatori de ~ folosiți la oxidarea parafinei *4*, 278
Mangan, complecși cu aminoacizi *7*, 589
Mangan, determinare potențiometrică în oțeluri speciale *10*, 902
Mangan, naftenat de ~ în calitate de catalizator de oxidare *7*, 574
Mangan, oxizi de ~ nestoichiometrici *6*, 503
Mastic termosudabil, compoziție. Brevet R.S.R. *5*, 327
Măsurarea grosimii filmelor lichide continui *10*, 889
Medicamente, vezi: Analgezice; Anestezice; Antifibrilante; Antiinflamatorii Antireumatice; Antispastice; Antitumorale; Hepatotrofice; Laxative; Neuroleptice; Spasmolitice; Vasodilatatoare, precum și: Bioactivitate
Membrane cu Cu^{2+} -sensibile *2*, 138
Metale neferoase, turnare în forme. Brevet R.S.R. *10*, 854
Metalurgie neferoasă, cercetări în R.S.R. *3*, 189
Metan din biomasă *8*, 664
Metanol, catalizatori pentru aminarea sa *5*, 265
Metilamine, procese de sinteză *4*, 269
Metilarea fenolului, comportarea catalizatorului *3*, 218
Metilbutene, adiția metanolului la ~ *12*, 1047
Metiletilcetonă, dozarea apei în ~ *1*, 65
Metil-*terț*-butileter preparare *7*, 566
Metoxi-di-alchilamino-s-triazine din benzină de extracție. Brevet R.S.R. *7*, 560
p-Metoxifenil-1, 5-dihidroxi-4, 8-diaminoantrachinonă, preparare *9*, 762
Micelare, soluții ~ în exploatarea secundară a zăcămintelor de hidrocarburi *2*, 129
Microscopie electronică, vezi: Electronomicroscopie
Microscopie optică cu polarizare, cercetarea amestecurilor polietilenă-propilenă *6*, 473
Model cinetic pentru sinteza Fischer-Tropsch *4*, 293
Model pentru curgerea lichidelor newtoniene în straturi subțiri *2*, 132; *7*, 611; *12*, 1096

Model de dispersie pentru curgerea solidelor în strat fluidizat *4*, 322; *6*, 522
Model matematic pentru alegerea utilajelor *3*, 236, 256
Model pentru simularea procesului de rectificare *8*, 697; *10*, 879
Modelarea matematică a absorbției chimice rapide *9*, 780
Modelarea matematică a bilanțului de masă *5*, 299
Modelarea matematică a bioconversiei alcoolului etilic *7*, 571
Modelarea matematică a clorosulfonării 2-clor-fenoxiacetatului de metil *3*, 211
Modelarea matematică a descompunerii carbonatului de calciu cu clorură de amoniu *6*, 515
Modelarea matematică a fenomenului de curgere vîscoasă *1*, 51; *4*, 317; *5*, 316; *6*, 506; *9*, 784; *12*, 1089
Modelarea matematică a procesului de amonizare a acidului ortofosforic *6*, 492
Modelarea matematică a recirculării în reactoare adiabatice *3*, 264
Modelul operației de spălare a precipitatelor de pe filtre *7*, 604
Modelul pilei de combustie metanol—apă oxigenată *12* 1076
Modelul procesului de fracționare *7*, 620
Modelul stratului fluidizat circulant *3*, 229
Monoesteri din acizi carboxilici, obținere *4*, 299
Montmorilonit ca aditiv la azotat de amoniu *11*, 979
Monoetanolamina ca absorbant pentru bioxid de carbon și apă *7*, 596
Mordenit, vezi: Zeoliți
Motorină, aditiv pentru ~, *6*, 521

N

Naftalina hidrofinată, analiza gaz-cromatografică *2*, 151
Naftenice, hidrocarburi ~, oxidare catalitică *7*, 574
Negru de fum în sisteme disperse *11*, 968
Neoacizi, obținere din olefine *5*, 274
Neuroleptice — amitriptilina, cercetări spectrometrice *8*, 725
Nichel, cianurat de ~, analiză structurală *1*, 80
Nichel în complecși cu politiosemicarbazide *6*, 488
Nichel, recuperare din piese degradate *4*, 277
Nitrili α, β-nesaturați, căldură de combustie și de formare *10*, 960
Nitrili, α, β-nesaturați, hidroliza lor *2*, 120; *6*, 461
Nitrili, sinteze pe bază de dimetilformamidă *2*, 113
Nitrili, structură și reactivitate *12*, 1055
Nitrocalcar stabilizat, ca îngrășămînt, Brevet R.S.R. *6*, 491
Nitrofosfați, obținere prin dezagregarea nitrică a rocilor fosfatice *4*, 313
Nitrozoderivați aromatici ca aditivi pentru îmbunătățirea prelucrabilității elastomerilor *10*, 860
Nitruri de titan, sinteze *1*, 27
N,N'-bis(aminoacetil)benzidine, anestezice și antifibrilante pe această bază *10*, 845

O

Olefine C_3—C_4 prin conversie catalitică. Brevet R.S.R. *7*, 560
Olefine, obținerea neoacizilor din ~ *5*, 274
Optimizarea construcție rezervoarelor de depozitare în atmosferă *9*, 806
Optimizarea conversiei în monoester a acizilor dicarboxilici *4*, 299
Optimizarea dimensiunilor recipientelor sub presiune *11*, 1014
Optimizarea reactoarelor adiabatice *10*, 873
Optimizarea recuperării căldurii în instalații de distilare *1*, 55
Optimizarea sistemelor tehnologice sensibile *11*, 987
Optimizarea transportului fluidelor în conducte *11*, 995
Oțel OL-38, comportare la coroziune *2*, 155
Oțel zincat, armătură de ~ în beton și ciment *12*, 1108
Oțeluri pentru conducte de transport al fluidelor *11*, 995
Oțeluri cu crom rezistente la coroziune *1*, 68
Oțeluri speciale, determinarea elementelor de aliere *10*, 902
Oțeluri utilizate în cuptoare petrochimice, comportare la coroziune *4*, 338; *5*, 328
Oxalatospecii polinucleare *12*, 1064
1, 1'-Oxibisaminobenzen, clorhidrat de ~, preparare. Brevet R.S.R. *2*, 119
Oxid de zinc în procesul de vulcanizare a cauciucului *12*, 1059
Oxidarea catalitică a parafinelor *4*, 278
Oxizi de mangan nestoichiometrici *6*, 503

P

Parafine, oxidare catalitică *4*, 278. Brevet R.S.R. *7*, 573
Paraformaldehidă, condensare cu *o*-xilen *3*, 202
Pentaeritrită, ftalat de ~, preparare. Brevet R.S.R. *6*, 482
Pentifilin, medicament vasodilatator, sinteză *10*, 912
Pentoxifilin, medicament vasodilatator, sinteze *4*, 335
Perneodecanoatul de *terț*-butil, obținere Brevet R.S.R. *1*, 60
Petrochimice, cuptoare ~, coroziunea componentelor lor tubulare *4*, 338; *5*, 328
Petrochimice, produse ~ prin piroliză și cracare catalitică *7*, 566
Petrol, recuperare din zăcăminte de hidrocarburi fluide *2*, 129
Petrol sintetic prin reacția Fischer-Tropsch *4*, 293
Petroliere, fracțiuni ~, bancă de date pentru proprietățile lor fizice *5*, 310
Pesticide pe bază de derivați transpiranici *3*, 243
Pesticide, vezi și: Insecticide
*p*H-metrice, măsurări în cercetarea coroziunii *2*, 155
*p*H-metrice, măsurări în industria alimentară *5*, 321
Pigmenți pe bază de 5-aminobenzimidazol-2-onă. Brevet R.S.R. *1*, 41
Pielărie, vezi: Auxiliari pentru pielărie
Pile de combustie cu hidrazină, coroziunea electrocatalizatorului *2*, 153
Pile de combustie metanol—apă oxigenată, sisteme de reglare *12*, 1076
Pile Li/Cu cu cloruri topite, proiectare *9*, 776
Pirofosfat acid de sodiu, obținere *8*, 692
Piroliză, cuptor de ~ *4*, 338; *5*, 328
Piroliză, obținerea fracțiunilor C_4 *7*, 566
Pirazolinici, albitori optici ~ *1*, 13
Plasmă de argon în sinteza nichelurii de titan *1*, 27
Platină, electrozi de ~ pentru analiză potențiometrică *10*, 902
Platină, recuperare din catalizatori uzați *1*, 37
Plumb, aliaje de ~, comportarea la coroziune *10*, 906
Plumb, complexare cu acid L-2-amino-3-hidroxibutanoic *12*, 1104
Plumb, naftenat de ~ în calitate de catalizator de oxidare *7*, 574
Polarografice, cercetări ~ asupra complexării cadmiului și plumbului cu acid L-2-amino-3-hidroxibutanoic *12*, 1104
Polarografice, cercetări ~ asupra reducerii electrochimice a compușilor fenilmercurici *2*, 143
Polarografie în curent alternativ, determinarea compușilor fenilmercurici *4*, 336
Poliamidice, fire ~, cercetarea procesului de uleiere *3*, 215
Polietilena în amestec cu polipropilena pentru filme subțiri *6*, 473
Polietilena, granule de ~, comportarea în strat fluidizat *4*, 322; *6*, 522
Polifosfat de amoniu prin amonizarea acidului ortofosforic *6*, 492
Polimeri pe baza dianhidridei acidului benzofenontetracarboxilic *3*, 202
Poliolefine, fotostabilizarea lor cu amine *8*, 677
Polimerizare alchinelor cu derivați aluminiu-organici *6*, 485
Polinucleare, oxalatospecii ~ *12*, 1064
Polioxialchilați, degradare oxidativă *1*, 19
Polipropilena în amestec cu polietilena pentru filme subțiri *6*, 473
Politiosemicarbazida în complecși cu nichelul *6*, 488
Potasiu, bisulfit de ~, obținere. Brevet R.S.R. *7*, 50
Potasiu, catalizator cu ~ folosit la oxidarea parafinei *4*, 278
Potasiu, separare cu rășini schimbătoare de ioni *8*, 724
Potențiometrice cercetări ~ a coroziunii aliajelor de plumb *10*, 906
Potențiometrice cercetări ~ a coroziunii armăturii din oțel *12*, 1108
Potențiometrice, determinări ~ a elementelor de aliere în oțeluri speciale *10*, 902
Preparații pe fire poliamidice, cercetare cu trasori radioactivi *3*, 215
Propenă de chimizare, separare prin fracționare *7*, 620
Propenă, separare din gazele de cracare *11*, 987
Propenoxid — aldehidă acetică, echilibre de fază în acest sistem *4*, 282
Propenoxid — *terț*-butanol, echilibru lichid—vapori în acest sistem *5*, 279
Protecție anticorozivă, vezi: Anticorozivă, protecție ~; Coroziune
Protecția mediului în industria acidului sulfuric *6*, 499
Protecția mediului față de nori de vapori combustibili *8*, 719

R

Radioactivitate, determinare în fosfogips *10*, 869
Radiotrasori în cercetarea uleierii firelor poliamidice *3*, 215
Radiotrasori în studiul adsorbției pe schimbători de ioni *1*, 42
Rășini alchidice obținute pe bază de trimetilpropanol *10*, 888
Rășini diluabile cu apă. Brevete R.S.R. *3*, 208; *5*, 327
Rășini schimbătoare de ioni, recuperarea tiosulfatului de sodiu cu ~ *9*, 803
Rășini schimbătoare de ioni, separarea sodiului și potasiului pe acestea *8*, 724
Rășini schimbătoare de ioni, vezi și: Schimb ionic
Roentgenografică, determinare ~ a pirofosfatului acid de sodiu *8*, 692
Reactoare adiabatice, optimizarea lor *10*, 873
Reactor adiabatic pentru sinteza metilaminelor *4*, 269
Reactor pentru obținerea electrochimică a sodiului metalic *9*, 770
Reacția Grignard aplicată la sinteza 4-clor-1-metilpiperidinei Brevet R.S.R. *6*, 531
Reacție Herz aplicată la obținerea benzofurobenztiazolilor *7*, 583
Reacția Koch aplicată la obținerea neoacizilor din olefine *5*, 274
Recipiente cilindrice sub presiune, optimizarea dimensiunilor *11*, 1014
Rectificarea amestecurilor multicomponente *8*, 697; *10*, 785
Recuperarea căldurii la distilarea țițeiului *1*, 55
Recuperarea coagulanților de la tratarea apelor reziduale. Brevet R.S.R. *8*, 696
Recuperarea cuprului din piese degradate *6*, 482
Recuperarea fenolilor din resurse cocsochimice *8*, 682
Recuperarea unor metale neferoase din piese degradate *4*, 277
Recuperarea petrolului din zăcăminte de hidrocarburi fluide *2*, 129
Recuperarea platinei din catalizatori uzați *1*, 37
Recuperarea tiosulfatului de sodiu din soluții diluate *9*, 803
Reformare catalitică cu adaos de bioxid de carbon *12*, 1068
Reglarea automată a pilei de combustie metanol—apă oxigenată *12*, 1076
Reologice, cercetări ~ în lichide în curgere vîscoasă *1*, 51; *4*, 316; *5*, 317; *6*, 506; *9*, 784; *12* j
Revelatori pentru industria fotografică. Brevet R.S.R. *8*, 696
Rezervoare de depozitare atmosferică, proiectare *9*, 806
Rezervoare sferice pentru gaze lichefiate *7*, 628
Rezonanță electronică de spin în cercetarea nitrozoderivaților în matrice elastomeră *10*, 860
Rezistența mecanică a îngrășămintelor granulate *5*, 287; *11*, 979; *12*, 1071

S

Salmiac, reziduuri de ~, valorificarea lor. Brevet R.S.R. *6*, 505
Schimb ionic, mecanismul adsorbției cationilor metalici *1*, 42
Schimbători de anioni puternic bazici obținuți prin cuaternizarea copolimerilor reticulați. Brevet R.S.R. *2*, 142
Schimbători de ioni, vezi și: Rășini schimbătoare de ioni
Selen, ca adaos de aliere în aliaje de plumb *10*, 906
Senzor amperometric de oxigen cu membrană *11*, 1005
Senzor potențiometric pe bază de bioxid de staniu *10*, 902
Sesquisulfat de 4-amino-3-metil-N(β-metilsulfonamido-etil)-N-etilanilină, revelator fotografic. Brevet R.S.R. *8*, 696
Silice-alumină, catalizator de ~ pentru aminarea metanolului *5*, 265
Sinteza Fischer-Tropsch, model cinetic *4*, 293
Sistem Cu—Fe, coroziunea în bromură de litiu *2*, 155
Sisteme disperse grafit coloidal—apă *11*, 968
Sisteme lichid—vapori, echilibre de fază *11*, 951
Sisteme solid—fluid, transfer de masă cu reacții chimice *9*, 790
Sodiu, procedee electrochimice de obținere *9*, 770
Sodiu, separare cu rășini schimbătoare de ioni *8*, 724
Solubilitate, determinări de ~ la produse greu solubile *11*, 1005
Spectrală, analiză ~ prin absorbție a polioxialchilaților *1*, 19
Spectrală, analiză ~ a antireumaticelor de tip esteric *2*, 125
Spectrală, analiză ~ a componenților flavonici *1*, 81
Spectrală, analiză ~ a derivaților acidului N-(*p*-aminobenzoil)-L-asparagic *10*, 855
Spectrală, analiza electronică ~ a albitorilor optici *1*, 13
Spectrală, analiză electronică ~ a coloranților pirazolinici *1*, 13
Spectrală, analiză ~ a pirofosfatului acid de sodiu *8*, 692
Spectrale, cercetări ~ ale unor complecși cu bioelemente *7*, 589
Spectrale, cercetări ~ ale cromoforilor tranziționali în matrice vitroase *11*, 975
Spectrale, cercetări ~ asupra eficienței antioxidanților *4*, 287
Spectrale, cercetări ~ asupra nitroderivaților aromatici în matrice elastomeră *10*, 860
Spectrale, cercetări ~ ale reacțiilor liganzilor coordinați *2*, 117
Spectrale, cercetări ~ în sinteza α,α'-bis(N-3 și 4-hidroxipiperidino)-*p*-xilenilor *4*, 578

Spectrale, cercetări ~ ale ureei granulate *5*, 287
Spectrofotometrică, analiză ~ a coloranților pe bază de *p*-fenetidină *1*, 7
Spectrofotometrică analiză ~ a fierului *1*, 61
Spectrofotometrică, analiză ~ a vanadiului *1*, 61
Spectrofotometrice, determinări ~ în studiul coroziunii *2*, 155
Spectrofotometrice, determinări ~ în studiul unor derivați triazolici *9*, 756
Spectrofotometrice, determinări ~ în studiul sintezei hidrozidonelor *6*, 461
Spectrometrice, dozări ~ în producția amitriptilinei *8*, 725
Spectroscopice, cercetări ~ asupra complecșilor de nichel cu politiosemicarbazide *6*, 488
Spectroscopice, cercetări ~ asupra derivaților triciclo (5,2,1,$0^{2,6}$) decanului *9*, 753
Spectroscopice, cercetări ~ asupra structurii derivaților 2-stirilbenzimidazolici *11*, 963
Spasmolitic pe bază de derivați flavonoidici *7*, 603
Stabilizator pentru triclorietilenă. Brevet R.S.R. *4*, 303
Stanarea suprafețelor metalice. Brevet R.S.R. *4*, 303
Staniu, bioxid de ~ folosit la electrozi în potențiometrie *10*, 902
Stibiu ca adaos de aliere în aliaje de plumb *10*, 906
Structurală, analiză ~ a cianuratului de nichel *1*, 80
2-Stirilbenzimidazolici, derivați ~ *11*, 963
Sulf, obținere din minereuri sărace. Brevet R.S.R. *7*, 595
Sulfat de amoniu ca aditiv la azotat de amoniu *11*, 979; *12*, 1071

T

Tampon, sistem ~ $NH_4OH—NH_4$ *11*, 968
Tereftal-bishidrazidone, sinteze *6*, 465
Termodinamica amestecurilor acidului cianhidric cu aer *4*, 304
Termodinamica sintezei metilaminelor *4*, 269
Tetralină, determinare gaz-cromatografică *2*, 151
Textili, auxiliari ~ vezi: Albitori, Coloranți, Uleiere
Tinctorială, analiză ~ a albitorilor optici pirazolinici *1*, 13
Tinctorială, analiză ~ a coloranților pe bază de p-fenetidină *1*, 7
Tiocianați metalici, complexanți pentru chimia analitică *1*, 158; *6*, 483
Tiocianați metalici, complexanți cu fază staționară în gaz-cromatografie *5*, 284
Tiosulfat de sodiu, recuperare din soluții diluate *9*, 803
Tioureide N-substituite ale acidului *p*-(fenilsulfonamido)-benzoic *2*, 157
Titan, nitrură de ~, sinteză în plasmă *1*, 27
Transferul fluidelor în conducte industriale *11*, 995
Trasori radioactivi, vezi: Radiotrasori
Tranziționali, cromofori ~ în matrice vitroasă *11*, 975
1,2-4-Tiazolici, derivați ~ cu activitate biologică *9*, 756
Triciclo(5,2,1,$0^{2,6}$) decan, derivați pe bază de ~ *9*, 753
Tricloretilenă, stabilizant pentru ~. Brevet R.S.R. *4*, 303
Tripolifosfat de sodiu ca aditiv la azotat de amoniu *11*, 979
Trimerizare, reacție de ~ a formaldehidei *1*, 23
Trimetilpropan, procedeu de extracție *10*, 880
Trioxid de sulf, obținere și absorbție *6*, 499
Trispiranici, derivați ~, preparare. Brevet R.S.R. *3*, 243
Tubulare, componente ~ ale cuptoarelor petrochimice *4*, 338; *5*, 328

T

Țiței, recuperarea căldurii în instalații de distilare *1*, 55

U

Ulei reziduăl greu ca agent de alchilare a benzenului. Brevet R.S.R. *4*, 316
Uleierea firelor poliamidice *3*, 215
Uranil, săruri de ~ folosite ca luminofori în cromatografie *4*, 330
Uree granulată, obținere. Brevet R.S.R. *8*, 705
Uree granulată, structură și proprietăți mecanice *5*, 287

V

Vanadiu, catalizatori de ~ uzați, analiză *1*, 61
Vanadiu în combinații heteropolinucleare *12*, 1064
Vanadiu, determinare potențiometrică în oțeluri speciale *11*, 902
Vanadiu, pentoxid de ~ în calitate de catalizator de oxidare *6*, 499
Vasodilatator — Pentofilin, sinteză *10*, 912
Vasodilatator — Pentoxifilin, sinteză *4*, 335
Viscozimetria sistemului apă—acid fosforic *6*, 532
Viscozimetrice, determinări ~ asupra detergenților *6*, 479
Vopsele pe bază de rășini diluabile cu apă. Brevet R.S.R. *3*, 208
Vulcanizare, vezi: Cauciuc

W

Wolfram, electrod de ~ pentru măsurători industriale *5*, 321
Wolfram, recuperare din piese de contacte degradate. Brevet R.S.R. *4*, 277

X

o-Xilen, condensare cu paraformaldehidă *3*, 262
o-Xilen, curgere vîscoasă în sistemele pe bază de ~ *5*, 316
Xilene, izomerizare pe catalizatori zeolitici *10*, 850

Y

Zeolitici, catalizatori ~ pentru izomerizarea xilenilor *10*, 850
Zeoliți, control analitic, dozarea aluminiului *3*, 244
Zeoliți, granulare xilenică. Brevet R.S.R. *7*, 630
Zeoliți sintetici tip ZFC, stabilitatea lor termică *9*, 766
Zinc—aer, acumulator ~ *6*, 511
Zinc, adsorbția de ~ pe rășini schimbătoare de ioni *1*, 42
Zinc în complecși cu aminoacizi *7*, 588
Zinc, electrozi de ~ pentru acumulatoare alcaline *1*, 48

Index de cărți recenzate

Acid azotic și îngrășăminte azotate *1*, 26
Acilarea derivaților cu azot ai combinațiilor carbonilice *9*, 775
Analiza matematică în clase de funcții discontinue și ecuațiile fizicii matematice *3*, 200
Atlas de spectre pentru analiza polimerilor și materialelor plastice 12,1107
Baterii moderne. Introducere în sursele de energie electrochimică *5*, 320
Bazele fizico-chimice ale obținerii catalizatorilor și adsorbanților din bentonită și aplicațiile lor *7*, 643
Bazele ingineriei chimice *3*, 196
Biografia lui Frederick Soddy *6*, 470
Calculul construcțiilor tristratifiscate *4*, 268
Cataliza omogenă a compușilor de rodiu și de iridiu *4*, 298
Chimia cristalelor și proprietățile materialelor cu structuri cvasi-monodimensionale *10*, 895
Chimia și tehnologia americiului și curiului *4*, 307
Cibernetica aplicată *3*, 192
Cinetica chimică *2*, 137
Comparație între metodeloe A b Initio ale chimiei cuantice și metodele experimentale în cazul moleculelor mici *5*, 298
Complecși metalici pe suport *9*, 799
Conversie fotochimică și stocare de energie solară *7*, 632
Cupru dezoxigenat *5*, 292
Date fizico-chimice ale materialelor și proceselor tehnologice *3*, 214
Date termochimice pentru compuși organici *9*, 783
Dimensionarea reactoarelor eterogene *3*, 217
Echilibre de electroliți și electrochimie *4*, 312
Echilibre de fază și proprietăți termodinamice ale arsenaților metalelor alcaline *11*, 1004
Electrozi ion selectivi *1*, 64
Eterii vinilici în polimerizarea radicalică *8*, 738
Flavonoizi și bioflavonoizi *10*, 905
Fotocataliza omogenă și eterogenă *12*, 1058
Ingineria prelucrării hidrocarburilor *7*, 585
Ingineria sistemelor și optimizarea proceselor chimice *9*, 825
Istoria electrochimiei *1*, 18
Istoria și păstrarea aparaturii chimice *12*, 1088
Istoria poliolefinelor *6*, 484
Manual de tehnica lipirii, turnării și azotării *5*, 336
Modelarea proceselor de oxidare; prototip: oxidarea etilbenzenului *8*, 737
Modele matematice și metode de proiectare în separarea solid—lichid *1*, 50
Operații și utilaje în ingineria chimică *7*, 460
Prelucrarea complexă a deșeurilor cu conținut de silicați *9*, 795
Probleme de chimie organică *11*, 973
Procese hidrodinamice și utilaje specifice în industria chimică *6*, 487
Procese de transfer de masă și utilaje specifice *7*, 577
Proprietăți fizico-mecanice ale îngrășămintelor granulate *1*, 36
Rășini termostabile modificate prin adaos de cauciuc *2*, 116
Reactoare chimice *6*, 529
Reacții chimice în sisteme impiedicate organice și anorganice *10*, 878
Reacții chimice în stare solidă *11*, 1013
Recipiente sub presiune *3*, 245
Solitonii în sisteme moleculare *2*, 150
Spectroscopia de absorbție și fluorescența atomică *1*, 11
Structura compușilor cu sulf volatili *1*, *22*
Tehnologia resurselor energetice vol. I și II *7*, 625; *8*, 723
Tehnologie chimică, vol I. Generalități *4*, 281
Termodinamica chimică. Manual *4*, 292

Rubrici permanente

Biotehnologie *2*, 168; *3*, 254; *5*, 345; *6*, 543; *7*, 641; *8*, 734; *9*, 826; *10*, 925; *11*, 1026; *12*, 1123
Brevete *1*, 41, 54, 60; *2*, 119, 124, 142; *3*, 208, 222, 243; *4*, 277, 303, 316; *5*, 315, 323, 327; *6*, 472, 482, 491, 505, 514, 521; *7*, 560, 573 582, 595, 603, 630; *8*, 696, 705, 733, 736, *9*, 755, 789, 817; *10*, 859, 864, 872, 888, 914; 919; *11*, 967; *12*, 1046, 1113
Cronică *1*, 30, 83; *2*, 108, 112; *4*, 339; *5*, 270; *8*, 656, 663, 726; *9*, 752; *11*, 657, 1013
Documentare *1*, 93; *2*, 172; *3*, 256; *4*, 351; *5*, 348; *6*, 456; *7*, 644; *8*, 738; *9*, 828; *10*, 927; *11*, 1028; *12*, 1125
Noutăți pe meridiane *1*, 85; *2*, 160; *3*, 246; *4*, 341; *5*, 337; *6*, 534; *7*, 633; *8*, 727; *9*, 818; *10*, 915; *11*, 1079; *12*, 1114
Recenzii *1*, 11, 18, 22, 26, 36, 50, 64; *2*, 116, 137, 150; *3*, 192, 196, 201, 214, 217, 245; *4*, 268, 281, 292, 298, 307, 312; *5*, 292, 298, 320, 336; *6*, 460, 470, 484, 487, 502, 529; *7*, 577, 585, 625, 632, 643; *8*, 723, 737; *9*, 775, 783, 795, 799, 825; *10*, 878, 895, 905, 935; *11*, 978, 1018; *12*, 1058, 1079, 1088, 1107

CENTRUL DE INFORMARE TEHNICĂ

Industrial central for dyestuffs, paints and detergents

309, Ion Şulea Blvd.-Bucharest
Phones: 306835; 305730; Telex: 10497

produces and delivers a wide range of detergents and auxiliaries based on surface-active substances:

- light wash detergents PERLAN ALB
- heavy wash detergents DETIM
- detergents for automatic washing machines DERO AUTOMATIC
- universal detergents ELDET

- auxiliaries for the textile, chemical fibres and leather industry
- pesticide emulgators
- metal degreasing substances
- auxiliaries and emulgators for other industrial fields

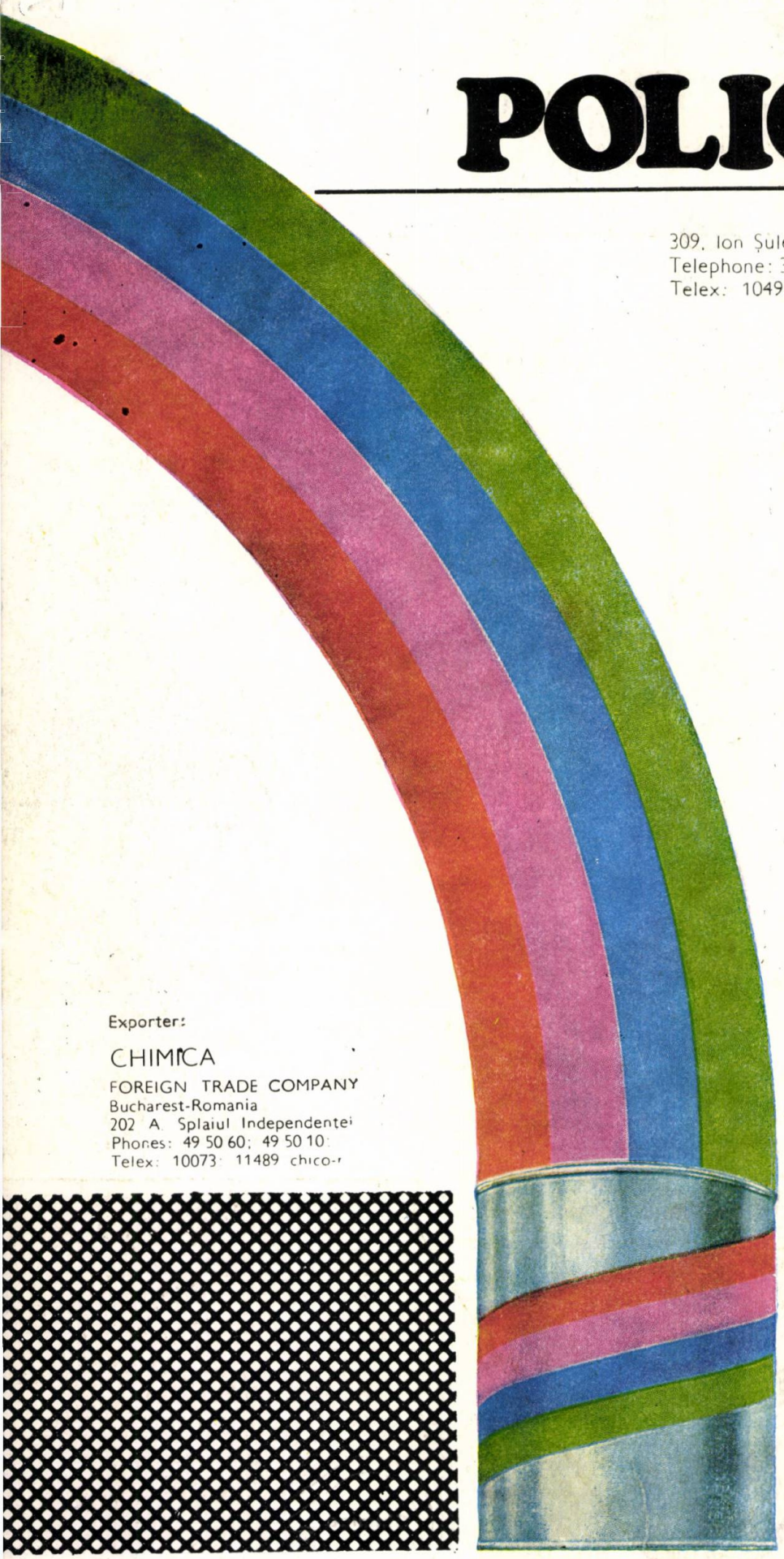
Chimica

Exporter:

CHIMICA
FOREIGN TRADE COMPANY
202 A, Splaiul Independenței
Bucharest-Romania
Phones: 49 50 60; 49 50 10
Telex: 10073; 11489 chico-r

POLICOLOR

309, Ion Şulea Blvd-Bucharest
Telephone: 30.57.30
Telex: 10497



produces and delivers:

prime paints, putty, paints, enamels and lacquers for:

- *protection and finishing of agricultural machinery and vehicles*
- *finishing of cars, auto-trucks, buses*
- *furniture industry*
- *anticorrosive protection of equipment operating in aggressive media*
- *building sector*
- *traffic signs*
- *outer dyeing of metalic containers*
- *miscellaneous uses*

The wide colour range of these products provides a pleasant appearance, a good protective capacity and an ever-lasting wearing resistance, achieving at the same time an excellent processing behaviour.

Exporter:

CHIMICA
FOREIGN TRADE COMPANY
Bucharest-Romania
202 A Splaiul Independentei
Phones: 49 50 60; 49 50 10
Telex: 10073 11489 chico-r

I Ch T

PRODUSE ANORGANICE:

Hidroxid de potasiu min. 45%
Carbonat de potasiu
Hipoclorit de sodiu
Acid clorhidric p.a.
Acid clorhidric de sinteză
Silicat de potasiu solid
Clorură de var
Hipoclorit de calciu
Clor lichid
Clorură cuprică

PRODUCE ŞI LIVREAZĂ:

ANTIDĂUNĂTORI:

Turdacupral
Turdazin
Cuprozir
Hidroxid de cupru
Cuprocarb
Temoal şi
Amestecuri de fungicide pe bază de oxiclorură

PRODUSE ORGANICE:

PCV, suspensie
PCV, emulsie
Latex-Copolimer CV/CVD
Cloroform
Rodanură de potasiu
Sarea tetrasodică a acidului EDTA
Sarea disodică a acidului EDTA
Sarea de diamoniu a acidului EDTA
Sarea de fier-amoniu a acidului EDTA

ÎNTREPRINDEREA CHIMICĂ TURDA JUDEŢUL CLUJ

Strada Armata Roşie, nr. 12/C.
Telefon: 12920—12924 Telex: 031265

INDUSTRIAL CENTRAL FOR MEDICINAL DRUGS AND COSMETICS
BUCHAREST-ROMANIA

Pentoxifilin

Peripheral vasodilator acting upon arterioles and capillaries, favouring opening of capillaries and improving blood viscosity, tissues oxygenation and nutrition, mainly in areas with irrigation disorders

PRODUCER:
„TERAPIA"
ENTERPRISE FOR MEDICINAL DRUGS
Cluj-Napoca — Romania

EXPORTER:
CHIMICA
FOREIGN TRADE COMPANY
202 A, Spl. Independenței
Phone: 19 50 60, 49 50 10
Telex: Chico-R 11489, 10073
Bucharest-Romania

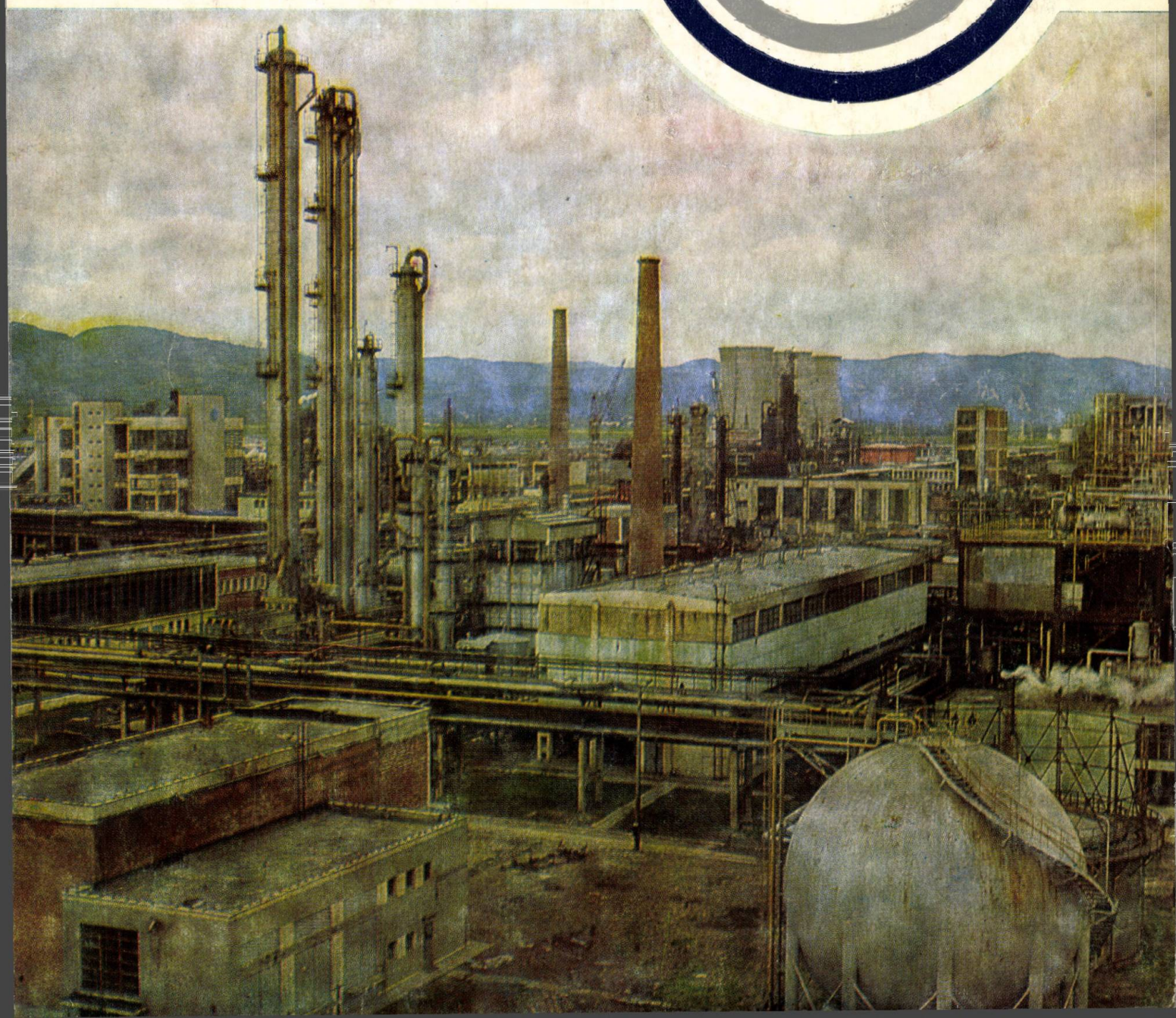
E 1446

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

februarie 1987
vol. 38 pag. 97—192
Chem. Abs.:
RCBUAU 38 (2) 97—192 (1987)

2



romanian chemical fertilizers

THE INDUSTRIAL CENTRAL FOR CHEMICAL FERTILIZERS CRAIOVA — ROMANIA

Telephone: 86405 • Telex: 41246; 41353 ciich-r

PRODUCES AND DELIVERS:

— Chemical fertilizers:
  - nitrogenous (urea, ammonium nitrate, nitrolime, liquid nitrogenous fertilizers)
  - phosphatic (superphosphate, boron superphosphate, concentrated superphosphate)
  - complex (different NPK-types, diammonium phosphate foliated fertilizers)

— Chemical inorganic and organic products
— Compressed and liquified gas (NH_3, O_2, N_2, SO_2, Ar)
— Polymers
— Catalysts for the chemical industry
— Salts for the treatment of metal surfaces (degreasing, pickling, parkerizing and passivating salts).

EXPORTERS:

Chimica

Foreign Trade Enterprise
Bucharest — Romania
202 A, Independenței Spl.
Telephone: 49 50 60; 49 50 10
Telex: 11489 and 10073 chico-r
P.O. Box: 3915

Dunărea

Foreign Trade Enterprise
Bucharest — Romania
4, Varșovia Str.
Telephone: 33 16 81
Telex: 10435 dunex-r
P.O. Box: 63124

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

februarie 1987
vol. 38, pag. 97—192
Chem. Abs.:
RCBUAU 38(2)97 — 192 (1987)

2

COLEGIUL DE REDACŢIE

MARIA IONESCU (preşedinte); GAVRIL MUSCA (vicepreşedinte); SEVER ŞERBAN (vicepreşedinte).
FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; MIHAI ELIAN; EMIL GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUŢĂ; CONSTANTIN SÂRBU; TEODOR ŞUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU
NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacţie); CAMELIA STANCIU (redactor)

F. CUIBAN
Reactivitatea relativă a carbocationilor şi radicalilor; izomerizarea lor 101

M. TAŞCĂ şi L. CHIRICA
Metodă de determinare a energiei libere de suprafaţă a filmelor din polietilentereftalat 106

L. ONICIU, A. PÎNTEA, L. MUREŞAN, V. A. TOPAN şi D. GHERŢOIU
Caracterizarea unor membrane schimbătoare de cationi 109

E. PINCOVSCHI, E. SĂLCIANU şi D. GEANĂ
Echilibrul chimic în procesele de reducere a dioxidului de sulf. II. Reducerea dioxidului de sulf cu oxid de carbon 113

G. PÂRLEA şi M. PÂRLEA
Studiul puterii de decolorare a unor pămînturi adsorbante 120

I. DOCA, N. LUCA, D. BRAŞOVEANU, M. MOCIOI şi L. FILIPESCU
Rezistenţa mecanică a îngrăşămintelor granulare. III. Nitrocalcarul 124

V. NICU şi R. Z. TUDOSE
Transfer de masă cu reacţie chimică necatalitică în sisteme solid — fluid. VI. Modelul omogen 129

A. WOINAROSCHY
Un nou model pentru simularea dinamică a proceselor de rectificare. III. Estimarea şi reducerea duratei regimului tranzitoriu de pornire 135

G. BOZGA şi RAUL MIHAIL
Conducerea optimală a reactoarelor cu deplasare. I. Formularea generală a unei clase de probleme şi soluţionarea pentru un reactor catalitic cu transfer lateral de căldură 141

D. F. ANGHEL, M. BALCAN, A. VOICU şi M. ELIAN
Analiza nonilfenolului etoxilat cu ajutorul cromatografiei de lichide în fază normală 148

V. PRĂVARIU
Calculul zonei de reazem la rezervoarele cilindrice orizontale ancorate cu chingi preîntinse 152

O. FLOAREA, M. MIHAI, G. FILIMON şi S. NICOLA
Studiul experimental al transferului de masă în sisteme disperse. I. Lichide newtoniene 158

S. NEGRIŢESCU, V. VIŞAN, D. BELU, R. DRĂGOI, G. PENCU şi M. VLAD
Elaborarea unor metode potenţiometrice de analiză a principiilor active din forme farmaceutice de Tomanol 164

SCURTE COMUNICĂRI

C. I. CHIRIAC
O metodă convenabilă pentru sinteza anhidridelor acizilor carboxilici 168

G. KALMUŢCHI, M. MĂNOIU, C. MANOLIU, M. PĂSCULESCU şi L. TÎRCĂ
Determinarea unor metale în ţiţei de Siberia de Vest 169

L. KÉKEDI şi S. VARGA
Determinarea urmelor de oxigen dizolvat pe cale spectrofotometrică prin complexarea Mn(III) cu acid fosforic concentrat 170

B. LEIBOVICI, M. PETROVANU, B. SEGAL şi L. MIHAI
Izolarea şi caracterizarea unor saponine triterpenice din fructele de *Gleditschia triacanthos* 171

S. SÂRBU
Elemente de aparatură de cercetare 172

E. POPOVICI, S. IFRIM şi M. CRUCEANU
Controlul analitic în obţinerea acidului lactobionic prin electrooxidarea lactozei 174

Biotehnologie 182 • Brevete 100, 140, 151, 183 • Documentare 184 • Noutăţi pe meridiane 176 • Recenzii 108, 112, 123, 134, 147, 157, 163

Coperta: Combinatul Petrochimic Rîmnicu-Vîlcea

CONTENTS

F. CUIBAN
Relative Reactivity of Carbocations and Radicals. Isomerization 101

M. TAŞCĂ, L. CHIRICĂ
Method for Determining the Free Surface Energy of the Polyethyleneterephtalate Films 106

L. ONICIU, A. PINTEA, L. MUREŞAN, V. A. TOPAN, D. GHERŢOIU
Characterization of Some Ion Exchanging Membranes 109

E. PINCOVSCHI, E. SĂLCIANU, D. GEANĂ
Chemical Equilibrium in the Chemical Processes of Sulphur Dioxide Reduction. II. Reduction of Sulphur Dioxide with Carbon Monoxide 113

G. PÂRLEA, M. PÂRLEA
Study of the Bleaching Ability of Some Sorbing Earths 120

I. DOCA, N. LUCA, D. BRAŞOVEANU, M. MOCIOI, L. FILIPESCU
Mechanical Strength of Granular Fertilizers. III. Nitrolimestone 124

V. NICU, R. Z. TUDOSE
Mass Transfer with Uncatalytical Chemical Reaction in Solid-Fluid Systems. VI. Homogeneous Model 129

A. WOINAROSCHY
New Model for the Dynamic Simulation of the Rectification Process. III. Estimation and Reduction of the Starting Transition System 135

G. BOZGA, RAUL MIHAIL
Optimal Operation of the Displacement Reactor. I. General Formulation of a Class of Problems and Solving for a Catalytic Reactor with Lateral Heat Transfer 141

D. F. ANGHEL, M. BALCAN, A. VOICU, M. ELIAN
Analysis of Etoxylated Nonylphenol by Means of Normal Phase Liquid Chromatography 148

V. PRĂVARIU
Calculation of the Bearing Area of Horizontal Cylindrical Tanks Tied with Prestretched Bands 152

O. FLOAREA, M. MIHAI, G. FILIMON, S. NICOLA
Experimental Study of Mass Transfer in Dispersed Systems. I. Newtonian Liquids 158

S. NEGRIŢESCU, V. VIŞAN, D. BELU, R. DRĂGOI, G. PENCU, M. VLAD
Obtaining of Some Potentiometric Metals for the Analysis of the Active Principles in the Tomanol Pharmaceutical Forms 164

BRIEF REPORTS

C. I. CHIRIAC
Suitable Method for the Synthesis of Carboxyl Acids Anhidrides 168

G. KALMUŢCHI, M. MĂNOIU, C. MANOLIU, M. PĂSCULESCU
L. TÎRCĂ
Determination of Some Metals in Western Siberia Crude 169

L. KÉKEDI, S. VARGA
Determining of Traces of Oxygen Spectrophotometrically Dissolved by Mn(III) Complexing with Concentrated Phosphoric Acid 170

B. LEIBOVICI, M. PETROVANU, B. SEGAL, L. MIHAI
Isolation and Characterization of Some Triterpenic Saponins from *Gleditschia triacanthos* Fruit 171

S. SÂRBU
Elements of Research Equipments 172

E. POPOVICI, S. IFRIM, M. CRUCEANU
Analytical Control of Lactobionic Acid Preparation by Lactoze Electrooxidation 174

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
Cover: Petrochemical Plant Rîmnicu-Vîlcea

СОДЕРЖАНИЕ

Ф. КУЙБАН
Относительная реакционноспособность карбокатионов и радикалов. Изомеризация 101

М. ТАШКЭ, Л. КИРИКА
Метод определения поверхностной свободной энергии полиэтилентерефталатных пленок 106

Л. ОНИЧУ, А. ПЫНТЯ, Л. МУРЕШАН, В. А. ТОПАН, Д. ГЕРЦОЮ
Характеристика некоторых катионообменных мембран 109

Е. ПИНКОВСКИ, Е. СЭЛЬЧАНУ, Д. ДЖАНЭ
Химическое равновесие в процессах восстановления двуокиси серы. II. Восстановление двуокиси серы окисью углерода 113

Г. ПЫРЛЯ, М. ПЫРЛЯ
Изучение способности обесцвечивания некоторых поглощающих земель 120

И. ДОКА, Н. ЛУКА, Д. БРАШОВЯНУ, М. МОЧОЙ, Л. ФИЛИПЕСКУ
Механическая прочность гранулированных удобрений. IV. Нитрат кальция и аммония 124

В. НИКУ, Р. З. ТУДОСЕ
Массопередача с некаталитической химической реакцией в системе. VI. Гомогенная модель 129

А. ВОЙНАРОСКИ
Новая модель динамического симулирования ректификационных процессов. III. Оценка и сокращение продолжительности переходного режима пуска 135

Г. БОЗГА, РАУЛЬ МИХАИЛ
Оптимальное управдение реакторами с перемещением. I. Общая формулировка группы проблем и решение для каталитического реактора с боковой теплопередачей 141

Д. Ф. АНГЕЛЬ, М. БАЛЬКАН, А. ВОЙКУ, М. ЕЛЬЯН
Анализ этоксилированного нонилфенола с помощью жидкостной хроматографии в нормальной фазе 148

В. ПРЭВАРЮ
Расчет зоны опора у прикрепленных натянутыми перекладинами горизонтальных цилиндрических резервуаров 152

О. ФЛОАРЯ, М. МИХАЙ, Г. ФИЛИМОН, С. НИКОЛА
Экспериментальное изучение массопередачи в дисперсных системах. I. Нютоновские жидкости 158

С. НЕГРИЦЕСКУ, В. ВИШАН, Д. БЕЛУ, Р. ДРЭГОЙ, Г. ПЕНКУ, М. ВЛАД
Разработка потенциометрических методов анализа активных веществ из фармацевтических форм Томанола 164

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

К. И. КИРЬЯК
Удобный метод синтеза ангидридов
Удобный метод синтеза ангидридов карбоксильных кислот 168

Г. КАЛЬМУЦКИ, М. МЭНОЮ, К. МАНОЛИУ, М. ПЭСКУЛЕСКУ, Л. ТЫРКЭ
Определение некоторых металловв западносибирской сырой нефти 169

Л. КЕКЕДИ, С. ВАРГА
Определение следов растворенного кислорода спектрофотометрическим путем комплексования Mn (III) концентрированной фосфорной кислотой 170

Б. ЛЕЙБОВИЧ, М. ПЕТРОВАНУ, Б. СЕГАЛЬ, Л. МИХАЙ
Выделение и характеристика некоторых тритерпеновых сапонинов из фруктов *Gleditschia triacantos* 171

С. СЫРБУ
Основы исследовательской аппаратуры 172

Е. ПОПОВИЧ, С. И ФРИМ и М. КРУЧАНУ
Аналитический контроль в полученци лактобионической кислоты электроокислением лактозы 174

Желающие вступить в переписку авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
На обложке: Нефтехимический комбинат Рымнику-Вылчя.

INHALT

F. CUIBAN
Relative Reaktivität der Carbokationen und der Radikale. Isomerisierung 101

M. TAȘCĂ, L. CHIRICĂ
Bestimmungsmethode der freien Oberflächenenergie der Polyethylenterephtalatfilmen 106

L. ONICIU, A. PINTEA, L. MUREȘAN, V. A. TOPAN, D. GHERȚOIU
Charakterisierung einiger Kationenaustauschmembranen 109

E. PINCOVSCHI, E. SĂLCIANU, D. GEANĂ
Das chemische Gleichgewicht in den Reduzierungsprozessen des Schwefeldioxids. II. Reduzierung des Schwefeldioxids mit Kohlenstoffoxid 113

G. PÂRLEA, M. PÂRLEA
Untersuchung der Ausbleichungskraft einiger adsorbierender Erden 120

I. DOCA, N. LUCA, D. BRAȘOVEANU, M. MOCIOI, L. FILIPESCU
Mechanische Festigkeit der gekörnten Dungemittel. III. Der Nitrokalkstein 124

V. NICU, R. Z. TUDOSE
Massenübergang mit nichtkatalytischer chemischen Reaktion in den Feststoff-Flüssigkeit Systemen. VI. Das homogene Modell 129

A. WOINAROSCHY
Ein neues Modell zur dynamischen Simulation der Rektifizierungsprozesse. III. Bewertung und Verkürzung der Dauer des Übergangsanfahrbetriebs 135

G. BOZGA, RAUL MIHAIL
Optimale Führung der Verschiebungsreaktoren. I. Allgemeine Formulierung einer Problemklasse und die Lösung für einen katalytischen Reaktor mit seitlicher Wärmeübertragung 141

D. F. ANGHEL, M. BALCAN, A. VOICU, M. ELIAN
Analyse des ethoxylierten Nonylphenols mit Hilfe der Flüssigkeitschromatographie in normaler Phase 148

V. PRĂVARIU
Berechnung der Unterstützungszone bei den zylindrischen waagerechten und mit vorgespannten Gurten befestigten Behältern 152

O. FLOAREA, M. MIHAI, G. FILIMON, S. NICOLA
Experimentelle Untersuchung des Massenübergangs in den dispersen Systemen. I. Newtonische Flüssigkeiten 158

S. NEGRIȚESCU, V. VIȘAN, D.BELU, R. DRĂGOI, G. PENCU, M. VLAD
Herstellung einiger potentiometrischer Metalle zur Analyse der Wirkstoffe aus den pharmazeutischen Formen des Tomanols 164

KURZBERICHTE

C. I. CHIRIAC
Eine günstige Methode zur Synthese der Carboxylsäurenanhydride 168

G. KALMUȚCHI, M. MĂNOIU, C. MANOLIU, M. PĂSCULESCU, L. TÎRCĂ
Bestimmung einiger Metalle in dem Erdöl aus Westsibirien 169

L. KEKÉDI, S. VARGA
Bestimmung der auf spektrophotometrische Weise durch Komplexierung des Mn(III) mit konzentrierter Phosphorsäure gelösten Sauerstoffspuren 170

B. LEIBOVICI, M. PETROVANU, B. SEGAL, L. MIHAI
Isolierung und Charakterisierung einiger Triterpensaponine aus den *Gleditschia triacanthos*-Früchten 171

S. SÂRBU
Teile für Forschungsapparatur 172

E. POPOVICI, S. IFRIM, M. CRUCEANU
Analytische Kontrolle bei der Herstellung der Laktobionsäure durch die Elektrooxydation der Laktose 174

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
Titelbild: Das Petrochemische Kombinat Rîmnicu—Vîlcea

SOMMAIRE

F. CUIBAN
Réactivité relative des carbocations et des radicales. Isomérisation 101

M. TAȘCĂ, L. CHIRICĂ
Méthode de détermination de l'énergie libre de surface des filmes en polyéthylènetéréphtalate 106

L. ONICIU, A. PÎNTEA, L. MUREȘAN, V. A. TOPAN, D. GHERȚOIU
Caractérisation de quelques membranes échangeuses de cations 109

E. PINCOVSCHI, E. SĂLCIANU, D. GEANĂ
Equilibre chimique aux processus de réduction du dioxyde de soufre. II. Réduction du dioxyde de soufre à l'oxyde de carbone 113

G. PÂRLEA, M. PÂRLEA
Etude de la puissance de décoloration de quelques terres absorbantes 120

I. DOCA, N. LUCA, D. BRAȘOVEANU, M. MOCIOI, L. FILIPESCU
Résistance mécanique des engrais granulés. III. Nitrocalcaire 124

V. NICU, R. Z. TUDOSE
Transfert de masse à réaction chimique noncatalytique en systèmes solide-fluide. VI. Modèle homogène 129

A. WOINAROSCHY
Un nouveau modèle pour la simulation dynamique des processus de rectification. III. Estimation et réduction de la durée du régime transitoire de mise en fonction 135

G. BOZGA' RAUL MIHAIL
Conduite optime des réacteurs à déplacement. I. Formulation générale d'une classe de problèmes et solution pour un réacteur catalytique à transfert latéral de chaleur 141

D. F. ANGHEL, M. BALCAN, A. VOICU, M. ELIAN
Analyse du nonylphénol éthoxylé à l'aide de la chromatographie de liquide en phase normale 148

V. PRĂVARIU
Calcul de la zone d'appui aux réservoires cylindriques horizontalles ancrés à sangles prétendues 152

O. FLOAREA, M. MIHAI, G. FILIMON, S. NICOLA
Etude expérimental du transfert de masse en systèmes dispersés. I. Liquides newtoniens 158

S. NEGRIȚESCU, V. VIȘAN, D. BELU, R. DRĂGOI, G. PENCU, M. VLAD
Elaboration de quelques métaux potentiométriques d'analyse des principes actives des formes pharmaceutique de tomanol 164

BRÈVES COMMUNICATIONS

C. I. CHIRIAC
Une méthode convenable pour la synthèse des anhydrides des acides carboxyliques 168

G. KALMUȚCHI, M. MĂNOIU, C. MANOLIU, M. PĂSCULESCU, L. TÎRCĂ
Détermination de quelques métaux dans le brut en Siberia de Vest 169

L. KÉKEDI, S. VARGA
Détermination des traces d'oxygène dissous à voie spectrophotométrique par la formation des complexes de Mn (III) à acide phosphorique concentré 170

B. LEIBOVICI, M. PETROVAN, B. SEGAL, L. MIHAI
Isolation et caractérisation de quelques saponines triterpéniques des fruits de *Gleditschia triacanthos* 171

S. SÂRBU
Elements d'appareillage de recherche 172

E. POPOVICI, S. IFRIM, M. CRUCEANU
Contrôle analytique dans l'obtention de l'acide lactobionique par l'électrooxidation du lactose 174

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
Couverture: Combinat Pétrochimique Rîmnicu—Vîlcea

brevete

PROCEDEU CONTINUU DE OBȚINERE A 2-METIL-2,4-PENTANDIOLULUI

Brevet R.S.R. nr. 86487

Conform procedeului descris în invenție, în scopul obținerii unei conversii mari la o selectivitate ridicată, se hidrogenează diacetonalcoolul la o presiune de 30—80 bari, temperatură de 80—140°C, în prezența unui catalizator obținut prin activarea aliajului de Cu—Al, la o încărcare specifică de 0,2—0,5 g diacetonalcool/cm³ catalizator/h.

Procedeul, conform invenției, prezintă avantajul că se realizează o conversie și o selectivitate ridicată. Activarea catalizatorului este ușor de obținut, iar catalizatorul respectiv are o mare rezistență mecanică, și un bun transfer termic.

Dosar nr. 111447
Data înregistrării: 29.06.1983
Data publicării: 30.03.1985
Int. Cl.³: C07C31/20
Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice, București,
Titular: Combinatul Petrochimic „Solventul", Timișoara.

COMPOZIȚIE PENTRU COLORAREA POLIOLEFINELOR ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE A ACESTEIA

Brevet R.S.R. nr. 87013

Compoziția conform invenției este constituită din 25—40% pigmenți organici, anorganici sau amestecuri ale acestora, 5—15% agenți de dispersie pe bază de săruri metalice ale acidului stearic și 45—70% material de înglobare constînd din polietilenă de joasă densitate sau polietilenă de înaltă densitate, în amestec cu oligomeri ai etilenei, condiționați în raport de 0,75 : 1,0 pînă la 2,5 : 1,0.

Conform procedeului descris în invenție, polietilena împreună cu oligomerul condiționat 3—4 min se supune plastifierii într-un malaxor, la temperatura de 125—140°C.

După aceasta, în cuva malaxorului se adaugă un amestec format din pigment, agentul de dispersie și se continuă malaxarea timp de 7 min. la temperatura de lucru. În final, amestecul se omogenizează 5 minute pe valț și apoi se granulează.

Aplicarea invenției prezintă avantajul obținerii unei compoziții de colorare a poliolefinelor cu dispersabilitate mărită, printr-un procedeu simplu.

Dosar nr. 111846
Data înregistrării: 06.08.1983
Data publicării: 31.05.1985
Int. Cl.³: C08J3/20
Titular: Combinatul Petrochimic, Pitești

PROCEDEU PENTRU ANHIDRIZAREA ACETONITRILULUI

Brevet R.S.R. nr. 87522

Procedeul de anhidrizare a acetonitrilului din soluții apoase rezultate de la fabricarea acrilonitrilului se desfășoară prin contactarea apei din amestec, în contracurent cu un solvent format dintr-un concentrat industrial de hidrocarburi aromatice, cu 8—20 atomi de carbon, de preferință un concentrat industrial de xileni, practic lipsit de toluen. Apa se elimină la baza coloanei de extracție, iar acetonitrilul anhidrizat se separă ca produs de vîrf al unei coloane de rectificare, prin distilarea azeotropă a extractului xilenic obținut pe la vîrful coloanei de extracție.

Invenția prezintă avantajul obținerii unui randament de evaporare a acetonitrilului de 99,8—99,9%.

Dosar nr. 110101
Data înregistrării: 22.02.1983
Data publicării: 30.09.1985
Int. Cl.³: C07C121/18
Titular: Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Rafinării, Ploiești

PROCEDEU DE OBȚINERE A UNUI COMPLEX CU ACȚIUNE FUNGICIDĂ — BACTERICIDĂ ȘI DE FERTILIZARE

Brevet R.S.R. nr. 87921

Prin procedeul conform invenției, în precipitatul de hidroxizi de cupru și zinc obținut se adaugă dolomită, astfel ca în final să se obțină o concentrație de 0,10% magneziu, după care se introduce HNO_3 49%, pînă la obținerea *p*H-ului = 1. Se adaugă apoi substanțe tensioactive și se injectează NH_3 sub agitare, pînă la atingerea *p*H la valoarea 6—6,5 și un conținut de $N(CaNH_4^+$ și $NO_3^-)$ de 18 ± 4%, raportat la cantitatea totală de produs finit obținut.

Avantajele prezentate de noul procedeu de obținere a complexului respectiv constau în faptul că rezultă un produs cu acțiune complexă pentru combaterea bolilor foliare la cartof, a carențelor de magneziu și care permite îngrășarea extraradiculară a plantei. De asemenea, produsul asigură importante sporuri de producție și valorificare eficientă a unei resurse secundare de cupru și zinc, care nu își are utilizare în alte condiții.

Dosar nr. 111340
Data înregistrării: 20.06.83
Data publicării: 30.11.1985
Int. Cl.³: C01G3/02//; C05G9/02//; C01G9/02//; C05D3/05
Titular: Combinatul Chimic-Făgăraș, județul Brașov

PROCEDEU DE OBȚINERE A *p*-CLORBENZHIDROLULUI

Brevet R.S.R. nr. 88447

Procedeul conform invenției constă în reducerea *p*-clorbenzofenonei cu pulbere de zinc. Reacția se execută în mediu de alcool etilic 96%, folosind pulbere de zinc în proporție 3,2 mol/mol cetonă, la temperatura de 30—40°C, timp de o oră și la 70—80°C, timp de o oră. Produsul obținut se izolează prin concentrarea soluției alcoolice la sec, diluare cu apă și acidulare la *p*H = 1, cu HCl concentrat. Alcoolul etilic recuperat prin distilare se poate recircula.

Aplicarea invenției prezintă următoarele avantaje:

— folosește un agent de reducere uzual și o tehnologie simplă;

— modul de izolare a produsului permite recuperarea solventului;

— randamentele realizate sînt mai ridicate decît cele indicate în literatură, iar calitatea produsului rezultat este superioară.

Dosar nr. 113303
Data înregistrării: 13.01.1984
Data publicării: 30.01.1986
Int. Cl.³:C07C31/34
Solicitant: Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, București
Titular: Centrala Industrială de Medicamente și Cosmetice

COPOLIESTERI AROMATIC-ALIFATICI ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE A ACESTORA

Brevet R.S.R. nr. 88465

Copoliesterii aromatic-alifatici conform invenției au structura bazată pe unități glicoltereftalice corespunzătoare etilenglicolului și bisfenolului A, dispuse simetric în moleculă, proporția între glicolul aromatic și cel alifatic fiind de 1 : 1 și au greutate moleculară mare, corespunzătoare viscozității inerente cuprinsă între 0,9 și 1,1 dl/g. Conform procedeului descris în invenție, în prima etapă se efectuează reacția dintre etilenglicol și tereftaloil în topitură, la 100°C. Urmează policondensarea interfacială a clorurii de etilenglicol-bis-tereftaloil cu bisfenol A, la un raport molar clorură de tereftaloil: etilenglicol: bisfenol A de 1 : 0,5 : 0,5, concentrația monomerilor în soluție fiind de 5—10%, și la un raport volumetric fază organică / fază apoasă de 1 : 1—2 : 1, în prezența unui exces de hidroxid de sodiu, astfel ca raportul molar între bisfenol A și NaOH să fie cuprins între 1 : 2,05 și 1 : 2,3, utilizînd ca agent de transfer de fază, clorura de benziltrimetilamoniu în concentrație de 0,006—0,03 mol/mol clorură acidă.

Avantajele aplicării invenției constau în obținerea copolimerilor alifatic—aromatici cu structură simetrică și greutate moleculară mare, utilizabili în industria materialelor plastice.

Dosar nr. 112353
Data înregistrării: 18.10.83
Data publicării: 30.01.86
Int. Cl.³: C08G63/02
Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice, București
Titular: Întreprinderea Chimică — Dudești, București.

FLAVIAN CUIBAN

Reactivitatea relativă a carbocationilor și radicalilor. Izomerizarea lor

C.Z.: 64.095.2

Formarea și reactivitatea carbocationilor și radicalilor organici sînt în concordanță cu energetica heterolizei și homolizei legăturii covalente. Ionii de carboniu primari izomerizează spontan la secundari și terțiari deoarece diferența între conținutul energetic (aproape 100—150 kJ/mol) depășește în mod sensibil energia de activare a reacției de izomerizare. Cum diferența dintre conținutul energetic al radicalilor primari și terțiari este mult mai mică (10—30 kJ/mol) decît energia de activare a transpoziției radicalice (40—50 kJ/mol), în condiții moderate această reacție nu are loc. Totuși, în condiții energice, radicalii alifatici cu mai mult decît cinci atomi în catenă izomerizează prin stări de tranziție netensionate, însă, radicalii de dimensiuni mai mici probabil că se transpun intermolecular. Izomerizarea este favorizată de asistența anchimerică a grupelor vecine, avînd electroni neparticipanți sau π (aril, alchenă, heteroatom etc.)

The formation and the reactivity of the carbocations and of the organic radicals correspond to the energetics of the heterolysis and of the homolysis of the covalent bond. The primary carbocations are spontaneously isomerized to secondary and tertiary ones because of their difference in energetical content (about 100—150 kJ/mol) which exceeds the activation energy of the isomerization reaction. As the difference between the energetical content of the primary and tertiary carbon radicals is much smaller (10—30 kJ/mol) than the activation energy of the radical (40—50 kJ/mol) the reaction does not occur. Under strong circumstances the aliphatic radicals with more than five atoms in the chain still rearrange through unstrained transition states but the small sized radicals probably rearrange intermoleculary. The rearrangement is favoured by the anchimeric assistance of the neighbouring groups having unshared pairs or π electrons (aryl, alkene, heteroatom, a.s.o.).

Образование и реакционная способность карбокатионов и органических радикалов находятся в соответствии с энергетикой гетеролитического или гомолитического расщепления ковалентной связи. Первичные карбокатионы самопроизвольно изомеризуются во вторичные и третичные, так как разница в содержании их энергии (около 100—150 кдж/моль) значительно превышает величину энергии активации изомеризации. Разница в содержании энергии первичных и третичных радикалов (10—30 кдж/моль) намного меньше энергии активации их изомеризации (40—50 кдж/моль) и в умеренных условиях эта реакция не происходит. В более энергичных условиях алифатические радикалы, имеющие в цепи более пяти атомов все же изомеризуются через ненапряженные переходные состояния, а радикалы меньших размеров вероятно подвергаются межмолекулярной изомеризации. Анхимерное содействие соседних групп, имеющих неподеленные или π электроны (арил, алкен, гетероатом и.т.д.) благоприятствует изомеризации.

Cunoștințele elementare de chimie sînt fundamentate pe alcătuirea materiei din atomi și molecule. Energia potențială a doi atomi separați (de exemplu, doi atomi de H) este mult mai mare decît a doi atomi legați (molecula de H_2). Atomii singulari sînt foarte reactivi, din cauza distribuției neechilibrate a sarcinilor nucleare și electronice, de aceea ei se combină în diferite moduri (dependent de natura atomilor) pentru a forma legături metalice, ionice, covalente sau coordinative. În aceste legături, ei tind să realizeze configurațiile electronice ale gazelor „nobile", singurele cunoscute ca substanțe monoatomice. Formarea legăturilor între atomi este deci un proces *spontan* ce decurge cu degajare de energie, *exoterm*, iar procesul invers de rupere a legăturilor dintre atomi este un proces ce necesită aport de energie

Prof. dr. ing. FLAVIAN CUIBAN, Institutul de Petrol și Gaze—Ploiești. Facultatea de Tehnologia și Chimizarea Petrolului și Gazelor.

şi este, deci, *endoterm*. În toate transformările chimice ale substanţelor organice, se rup legăturile vechi şi se formează legături noi, iar speciile reactive intermediare (radicali, cationi sau anioni) intervin în majoritatea proceselor petrecute în natură, în laborator şi în industrie. Chiar dacă existenţa acestor specii a fost pusă în evidenţă la începutul acestui secol, studiul susţinut prin metode experimentale a început numai după cel de-al II-lea război mondial şi s-a dezvoltat după anii '60, odată cu asimilarea masivă a metodelor instrumentale de investigaţie, mai ales spectroscopice.

În desfăşurarea unei transformări chimice, apar în mod frecvent următoarele necunoscute:

a) care din legăturile chimice este mai slabă şi se va rupe;

b) cum se va face ruperea, homolitic sau heterolitic;

c) speciile rezultate, radicali sau ioni, păstrează starea reactivă localizată la atomii care au participat la legătură, sau o redistribuie altor atomi, avînd loc, deci, izomerizarea lor;

d) care din speciile intermediare se formează cu precădere, radicalii sau ionii şi care din ele sînt mai reactive;

e) condiţiile de reacţie influenţează locul legăturii scindate şi natura speciilor reactive formate.

Homoliza şi heteroliza – procese generatoare de radicali şi ioni

O legătură covalentă între doi atomi legaţi prin doi electroni cu spin opus se poate rupe, în principiu, în două moduri:

$A : B \rightarrow A^+ + B^-$ *heteroliză*, iau naştere **ioni** cu sarcini opuse

$A : B \rightarrow A^- + B^+$

$A : B \rightarrow A\cdot + \cdot B$ *homoliză*, iau naştere resturi fără sarcină, cu electroni neîmperechiaţi — **radicali** sau atomi liberi.

Se defineşte ca *energie de disociere a legăturii* energia necesară pentru ruperea unei legături covalente în atomi sau în părţi cu electron neîmperechiat (radicali). La disocierea unei molecule de H_2, de exemplu, se consumă exact energia care se degajă la formarea unei molecule de H_2 din atomi, adică 436 kJ/mol. La combinarea a doi atomi de H izolaţi, energia care se degajă la formarea moleculei de H_2 se *acumulează* în această moleculă şi deci, molecula de H_2 rezultată nu este în stare energetică fundamentală H_2 ci în una excitată H_2^*, posedînd suficientă energie pentru a se disocia din nou în atomi. Datorită dimensiunilor mici ale moleculei excitate H_2^*, fără capacitate de a transfera energia altor legături interne, stabilizarea ei-se poate realiza numai prin ciocnirea cu un al treilea corp M (perete sau alte molecule):

$$H\cdot + H\cdot \rightleftarrows H : H_2^*$$

$$H_2^* + M \rightarrow H_2 + M^*$$

De aceea, toate reacţiile de acest tip sînt puternic influenţate de modificarea raportului suprafaţă/volum al reactorului, căci ciocnirile moleculelor excitate cu peretele previn redisocierea lor în radicali. Situaţii similare combinării atomilor de hidrogen se întîlnesc şi la formarea altor molecule biatomice sau la ciocnirea radicalilor de dimensiuni reduse ($CH_3\cdot + H\cdot$; $CH_3\cdot + \cdot CH_3$ etc.).

Dacă la homoliza legăturii energia consumată este egală cu energia de disociere a legăturii, *la heteroliză, energia consumată este mult mai mare*, cu aproape 400 kJ/mol. Se poate înţelege calitativ această deosebire, dacă se are în vedere că transformarea speciilor neutre $A\cdot$ şi $B\cdot$ în ioni pozitivi necesită smulgerea unui electron menţinut de sarcina pozitivă a nucleului respectiv.

$$A\cdot \xrightarrow{-e} A^+ \qquad \Delta H = +$$

$$B\cdot \xrightarrow{-e} B^+$$

Pentru a transforma aceleaşi specii radicalice neutre $A\cdot$ şi $B\cdot$ în ioni negativi, este necesar ca electronul introdus în ele să posede un supliment de energie (să fie, deci, un electron accelerat), pentru că particulele respective ($A\cdot$ şi $B\cdot$) sînt electric neutre:

$$A\cdot \xrightarrow{+e} A^- \qquad \Delta H = +$$

$$B\cdot \xrightarrow{+e} B^-$$

Reactivitatea speciilor rezultate prin homoliză ($A\cdot$ şi $B\cdot$), avînd electron neîmperecheat, este apropiată şi deci selectivitatea reacţiilor la care participă aceşti radicali este redusă. În contrast cu radicalii, speciile A^- şi B^+ sau A^+ şi B^- rezultate prin heteroliză, avînd sarcini opuse, vor reacţiona cu alte specii sau molecule cu totul diferit, iar selectivitatea reacţiilor este ridicată. Efectele electronice ale substituenţilor prezenţi în fragmentele A şi B ale moleculei se manifestă puternic numai asupra descompunerii heterolitice, pe cînd, în homoliză, efectele electronice se manifestă slab sau deloc. Efectele sterice ale substituenţilor din A şi B influenţează mai pregnant descompunerile homolitice decît cele heterolitice. Cationii organici tind spre adoptarea unor structuri plane la atomul care poartă sarcina (conform mecanicii cuantice cu hibridizare sp^2), contribuind la diminuarea tensiunilor sterice. În fază gazoasă, cînd lipsesc influenţele altor specii, chiar perechea de ioni Na^+Cl^- disociază în atomi liberi de sodiu şi clor, căci homoliza necesită mai puţină energie decît despărţirea în particule cu sarcini electrice opuse (heteroliză). În fază gazoasă, sînt favorizate deci descompunerile homolitice. În soluţie, mai ales în solvenţi polari, cu constanta dielectrică mare, este favorizată descompunerea heterolitică, pentru că ionii rezultaţi se solvatează cu moleculele solventului iar solvatarea (ca şi formarea oricăror legături) are loc cu degajare de energie, care alimentează scindarea heterolitică. Prin solvatare, sarcina ionilor este disipată pe întregul agregat solvatat, iar recombinarea ionilor singulari cu sarcini opuse este împiedicată de moleculele participante la solvatare şi de constanta dielectrică ridicată a solventului polar. Interacţiunea cu solventul a speciilor neutre $A\cdot$ şi $B\cdot$ (radicali) este foarte slabă, deoarece toţi solvenţii uzuali au numai electroni

împerecheați. Ca urmare, radicalii nesolvatați au o mare tendință spre recombinare. Consecința imediată a unei asemenea comportări este că, într-un sistem, concentrația speciilor rezultate prin homoliză (radicali sau atomi liberi) este foarte scăzută, pe cînd concentrația ionilor solvatați poate atinge valori ridicate. După cum se știe, atomul liber de F· nu poate exista, căci el reacționează energic cu toți solvenții (apă, eter de petrol, alcooli etc.), în timp ce ionul solvatat F^- poate exista timp îndelungat, chiar în concentrații ridicate. Viteza reacțiilor homolitice în fază gazoasă este puternic influențată de raportul suprafață/volum, deoarece suprafața reactorului favorizează recombinările radicalilor. Catalizatorii care au, în general, proprietăți acide ori bazice nu influențează descompunerile homolitice și au un efect puternic asupra scindărilor heterolitice. Substanțele care au proprietatea de a se combina cu radicalii (inhibitori) pentru a da radicali mai puțin reactivi (sau stabili) sau molecule neutre, influențează desfășurarea proceselor homolitice prin instaurarea perioadei de inducție și rămîn, practic, fără influență în procesele heterolitice. În tabelul 1, sînt sintetizate trăsăturile distinctive ale reacțiilor homolitice, față de cele heterolitice.

Tabelul 1

PRINCIPALELE TRĂSĂTURI CARE DEOSEBESC SCINDAREA HOMOLITICĂ DE CEA HETEROLITICĂ PENTRU LEGĂTURA COVALENTĂ *A:B*

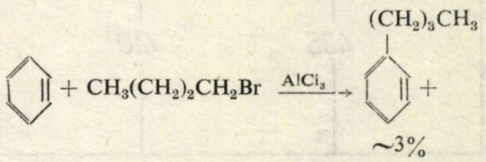
Tip de reacție / Efect	*Homoliză* (radicali *A*· și *B*·)	*Heteroliză* (ioni A^+ B^- sau A^- B^+)
Efect termic (endoterm)	$E_{dis\ AB}$	$E_{dis\ AB}$ + circa 400 kJ/mol
Reactivitatea speciilor	asemănătoare	foarte diferită
Selectivitatea reacțiilor	scăzută	ridicată
Efecte electronice	slabe	puternice
Efecte sterice	puternice	slabe
Faza preferată	gazoasă	condensată (soluție, solidă)
Solvatare	foarte redusă	foarte puternică
Concentrația speciilor reactive	foarte redusă	ridicată (în fază condensată)
Influența raportului *S/V* reactor	puternică	—
Influența catalizatorilor	—	puternică
Influența inhibitorilor	puternică	—

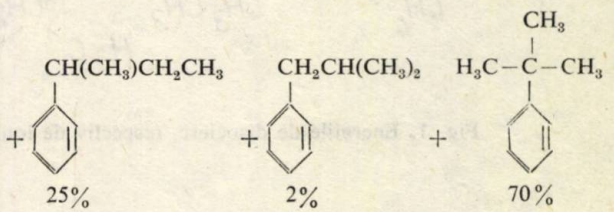
Dacă se compară energiile de disociere a legăturilor pentru hidrocarburi simple (formarea radicalilor) cu energiile lor de ionizare (formarea cationilor), se constată că energiile de ionizare sînt aproximativ duble ca valoare față de energiile de disociere. În stare gazoasă, deci, carbocationii simpli au un conținut energetic mult mai ridicat decît radicalii respectivi, cum se poate observa din figura 1.

Diferența între conținutul energetic al radicalilor simpli de la primar la terțiar este de ordinul a 10—30 kJ/mol, pe cînd la carbocationii respectivi ea este de 100—150 kJ/mol, adică de circa 10 ori mai mare. În fază gazoasă, se vor forma preferențial radicali față de carbocationi. În solvenți polari cu constantă dielectrică mare, solvatarea ionilor implică un mare număr de molecule de solvent, care formează legături ion-dipol și furnizează o cantitate suficientă de energie pentru heteroliză.

Izomerizarea carbocationilor și a radicalilor

Izomerizarea carbocationilor este un fenomen unanim acceptat în explicarea modificărilor structurale ce însoțesc reacțiile lor, prin transpoziții 1—2 Wagner-Meerwein. Se manifestă rezerve față de izomerizarea spontană a unor cationi secundari (mai săraci energetic și deci mai stabili) în carbocationi primari (mai reactivi și mai bogați energetic), fără a ține seama de schimbul global de energie ce însoțește reacția. Ca exemplu, poate fi menționată alchilarea benzenului cu bromura de butil normală, în prezența $AlCl_3$. Analiza gaz-cromatografică a produșilor de reacție arată că se formează toți izomerii monoalchilați posibili, predominînd însă *terț*(-butilbenzenul):





Rapoartele dintre izomeri variază puțin, dependent de condițiile de reacție. Apariția *sec*-butilbenzenului este ușor explicabilă, prin izomerizarea spontană a carbocationului primar inițial (*1*) într-un carbocation secundar (*2*). Transformarea acestuia într-unul terțiar (*4*) presupune, în mod indispensabil, trecerea prin carbocationul primar (*3*), mai bogat energetic, care se izomerizează apoi spontan prin transfer de ion hidrură (fig. 2).

Desfășurarea reacției este ușor explicabilă, dacă se ține seama că procesul global de izomerizare (*1*)—(*4*) este exoterm, iar energia eliberată depășește necesarul transformării endoterme a carbocationului (*2*) în (*3*). Schimburile energetice nu se modifică dacă se admite participarea carbocationilor neclasici.

Oarecum controversată și discutabilă încă, este reacția de izomerizare a radicalilor. Pe de o parte, există date experimentale care confirmă că izomerizarea radicalilor nu are loc. Astfel, de exemplu, clorurarea fotochimică a 2-metilpropanului-2D decurge fără izomerizare, dovedită prin egalitatea rapoartelor: DCl/HCl = *terț*-butil clorură/clorură de izobutil. Au loc două reacții paralele:

$$(CH_3)_2CDCH_3 + \dot{C}l \longrightarrow (CH_3)_2CD\dot{C}H_2 + HCl$$

$$(CH_3)_2CDCH_3 + \dot{C}l \longrightarrow (CH_3)_2\dot{C}CH_3 + DCl$$

fără izomerizare prin transfer de hidrogen sau deuteriu:

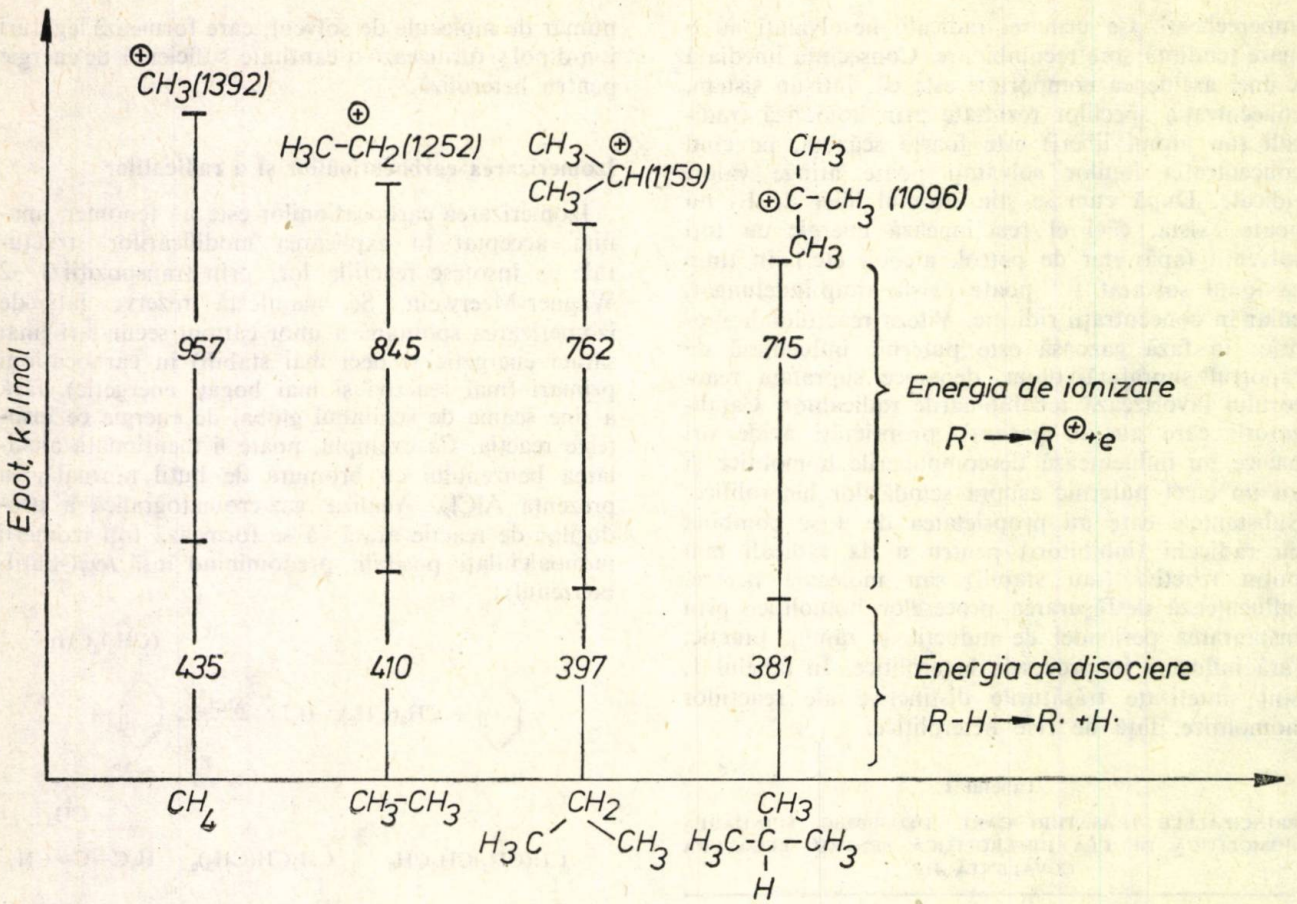


Fig. 1. Energiile de disociere, respectiv de ionizare, a legăturilor C—H din hidrocarburile C_1-C_4.

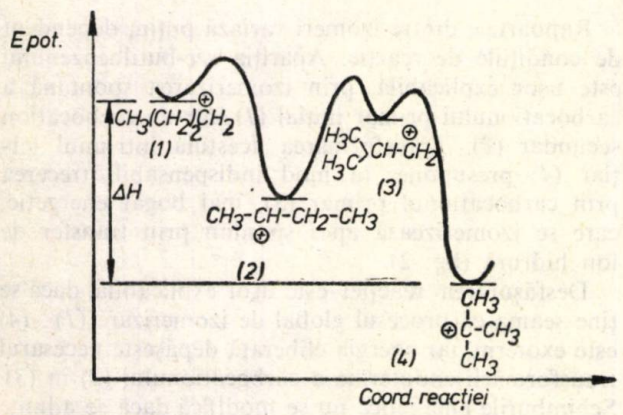


Fig. 2. Modificările de energie potențială în cursul izomerizării carbocationului *n*-butil (1) în *terț*-butil (4).

$$(CH_3)_2CD\dot{C}H_2 \xrightarrow{-X} (CH_3)_2\dot{C}CH_2D$$

și:

$$(CH_3)_2\dot{C}CH_3 \xrightarrow{-X} (CH_3)_2CH-\dot{C}H_2$$

și fără schimb de hidrogen intermolecular:

$$(CH_3)_2CD\dot{C}H_2 + (CH_3)_2CDCH_3 \xrightarrow{-X}$$

$$\xrightarrow{-X} (CH_3)_2CDCH_2D + (CH_3)_2\dot{C}CH_3$$

Faptul că la cracarea termică a parafinelor superioare rezultă preponderent α-olefine constituie, de asemenea, un indiciu pentru lipsa izomerizării radicalilor. Pe de altă parte, există suficiente argumente în favoarea izomerizării radicalilor. De exemplu, produsele de β-scindare a radicalilor după regula lui Rice, în cazul descompunerii termice a radicalilor *sec*-propil sau *n*-butil, nu pot fi explicate fără a include izomerizarea radicalilor primari și secundari, redate prin reacțiile:

$$CH_3\dot{C}DCH_3 \xrightarrow{\Delta} CH_3CDH\dot{C}H_2 \longrightarrow CH_2{=}CHD + \dot{C}H_3$$

având raport echimolecular de etilenă deuterată și CH_4. Ele sînt însoțite și de formarea 2-metilpentanului, ca produs de recombinare a radicalilor n-C_3H_7 cu i-C_3H_7. Fără izomerizarea radicalilor *n*-butil, respectiv *terț*-butil, nu se pot explica produșii de scindare:

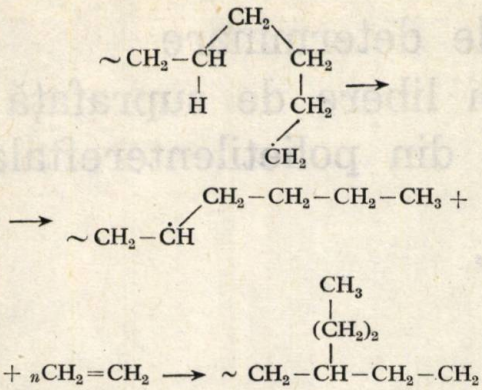
$$\dot{C}H_2(CH_2)_2CH_3 \xrightarrow{\Delta} CH_3\dot{C}HCH_2CH_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3CH{=}CH_2 + \dot{C}H_3$$

unde rapoartele propilenei și metanului sînt aproape echimoleculare, respectiv:

$$(CH_3)_2\dot{C}CH_3 \xrightarrow{\Delta} (CH_3)_2CH\dot{C}H_2 \longrightarrow CH_3CH{=}CH_2 + \dot{C}H_3$$

unde se formează cantități apreciabile de propilenă și metan. Ramificarea polietilenei de joasă densitate, cu frecvente resturi *n*-butil constituie, de asemenea, un indiciu al izomerizării radicalilor intermediari.



În realitate, cazurile de izomerizare a radicalilor presupun o deplasare a atomului de hidrogen, prin extragere de atom intramoleculară sau intermoleculară. Numai calea intramoleculară corespunde unei adevărate izomerizări şi ea are loc cînd distanţa dintre centrele de reacţie este convenabilă pentru a nu da structuri semi-rigide tensionate (stări de tranziţie ciclice cu 6, 5, 7, sau cel puţin 4 atomi). Este foarte probabil, că transferurile 1—2 sau 1—3 de atomi de hidrogen intramolecular nu au loc decît în condiţii energice, sau reprezintă în mai mare măsură rezultatul unei succesiuni de reacţii *intermoleculare*, în concordanţă cu energia de activare relativ ridicată necesară desfăşurării lor (tabelul 2).

Tabelul 2

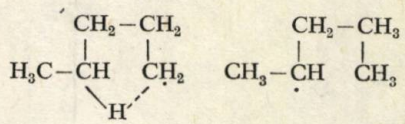
PARAMETRII CINETICI AI REACŢIILOR ANORMALE DE IZOMERIZARE ŞI SCINDARE A RADICALILOR ALCHILICI

Reacţia	T, K	k, s^{-1}	$E_{act.}$, kJ/mol
$CH_3\dot{C}DCH_3 \rightarrow CH_2 = CHD + CH_3$	680—780	15,0	136
$i-\dot{C}_3H_7 \rightarrow C_2H_4 + \dot{C}H_3$	700—770	10,6	124
$n-\dot{C}_4H_9 \rightarrow C_3H_6 + \dot{C}H_3$	700—800	12,0	145
	600—650	12,0	112
$n-\dot{C}_4H_9 \rightarrow sec-\dot{C}_4H_9 \rightarrow CH_3 + C_3H_6$	925	14,7	172
$t-\dot{C}_4H_9 \rightarrow C_3H_6 + \dot{C}H_3$	750—800	16,0	194

Energiile de activare a reacţiilor de extragere a hidrogenului cu radicali ai carbonului de tipul:

$$\cdot R_1 + RH = R_1H + R\cdot \qquad E_a \simeq 40 - 50 \text{ kJ/mol}$$

au valori cuprinse între 40—50 kJ/mol şi ar trebui să concorde cu energiile de activare a reacţiilor intramoleculare de transfer de hidrogen cu stări de tranziţie netensionate. Aceasta explică pe deplin de ce în *condiţii moderate izomerizarea spontană a radicalilor nu are loc.* Energia de activare a reacţiei de izomerizare (40—50 kJ/mol) depăşeşte cu mult diferenţa de conţinut energetic (10—30 kJ/mol) dintre radicalii primari-secundari-terţiari ai carbonului. În condiţii energice, însă, ca de exemplu cele corespunzătoare pirolizei hidrocarburilor, izomerizarea radicalilor cu catenă mai mare de carbon (C_6^+) are loc prin stări de tranziţie ciclice, netensionate, iar în cazul radicalilor mai mici (C_3—C_5) ea decurge foarte probabil prin reacţii intermoleculare, care necesită energii de activare mai mici.



Transpoziţiile radicalice intramoleculare sînt favorizate de asistenţa anchimerică a unor grupe vecine (aril, olefină, heteroatom etc.), capabile să preia starea de radical într-o etapă de tranziţie ciclică şi numai asemenea izomerizări de radicali au loc în condiţii moderate de reacţie (fig. 3).

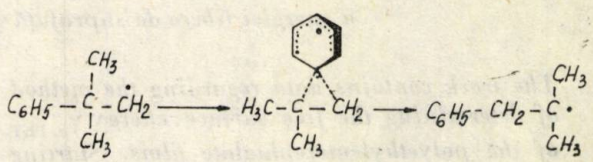


Fig. 3. Asistenţa anchimerică a grupei fenil la izomerizarea unui radical primar în terţiar.

Concluzii

În faza gazoasă şi în solvenţi nepolari anhidri, este preferată scindarea homolitică a legăturii covalente, care duce la radicali cu un conţinut energetic mult mai redus faţă de carbocationii rezultaţi prin scindare heterolitică. Datorită diferenţelor mari de conţinut energetic dintre carbocationii primari—terţiari de ordinul a 100 kJ/mol, izomerizarea carbocationilor primari în secundari şi terţiari are loc spontan. Diferenţa de conţinut energetic între carboradicalii primari-terţiari este redusă şi izomerizarea lor nu are loc spontan, deoarece energia de activare necesară izomerizării (30—50 kJ/mol) depăşeşte sensibil diferenţa dintre conţinutul lor energetic (10—30 kJ/mol). La temperaturi ridicate, izomerizarea radicalilor este posibilă, dacă stările de tranziţie sînt netensionate sau sînt favorizate de asistenţa anchimerică a grupelor vecine.

Bibliografie

1. NONHEBEL, D. C., TEDDER, J. M. şi WALTON, J. C., „Radicali", (trad. l. rusă), Ed. Mir. Moscova, 1982.
2. STEPUHOVICH, A. D. şi ULITZKII, V. A., „Kinetica i termodinamica radicalnîh reactzii crekinga", Ed. Himia, Moscova, 1975.
3. SMITH, W. M. J., „Kinetics and Dynamics of Elementary Gas Reactions", Ed. Butterworths, Londra, 1980.
4. SZIROVICZA L., Symposium über aktuelle wissenschaftliche Probleme der Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen, Leipzig, 1979, p. 160.
5. PRYOR, W., „Free Radicals", Ed. Mc Graw-Hill Brak Co, New York, 1966.
6. STEACIE, E. W. R., „Atomic and Free Radical Reactions", 1, 2, Ed. Reinhold Publishing Co., New York, 1954.
7. GORYSLAVETZ, S. P., TEMENOV, D. N. şi MAJ'OROV V. I., „Piroliz uglvodnogo sîr'ia", Ed. Naukova Dumka, Kiew, 1977.
8. DAVIES, D.J. şi PARROTT, M. J., „Free Radicals in Organic Synthesis", Ed. Springer, Berlin, New York, 1978.

Intrat în redacţie: 18. VII. 1986

MARICEL TAŞCĂ
LIGIA CHIRICĂ

Metodă de determinare a energiei libere de suprafaţă a filmelor din polietilentereftalat

C.Z.: 678. 674'524'420

Lucrarea conţine date privind metoda de determinare a energiei libere de suprafaţă $\gamma_{S.PET}$ a filmelor din polietilentereftalat. Utilizînd datele din literatura de specialitate, s-au determinat formulele de calcul pentru componenta polară $\gamma^p_{S.PET}$ şi de dispersie $\gamma^d_{S.PET}$ a energiei libere de suprafaţă $\gamma_{S.PET}$ a filmelor din polietilentereftalat.

The work contains data regarding the method of determining the free surface energy $\gamma_{S.PET}$ of the polyethylenterephtalate films. Starting from data found in the technical literature, the calculation formulae were determined for the $\gamma^p_{S.PET}$ polar component and the $\gamma^d_{S.PET}$ dispersion component of the $\gamma_{S.PET}$ free surface energy of the polyethyleneterephtalate was determined, too.

В работе приводится метод определения поверхностной свободной энергии полиэтилентерефталатных пленок $\gamma_{S.PET}$. Используя литературные данные были установлены расчетные формулы для полярной компоненты $\gamma^p_{S.PET}$ и дисперсной компоненты $\gamma^d_{S.PET}$ поверхностной свободной энергии $\gamma_{S.PET}$ полиэтилентерефталатных пленок.

1. Principiul fizic

Energia liberă de suprafaţă a filmelor polimere constituie un parametru foarte important în caracterizarea lor, deoarece oferă informaţii preţioase asupra gradului de activare a acestora.

Se ştie că în urma depunerii unei picături de lichid pe suprafaţa unui solid apare o forţă de adeziune W_A care face ca picătura de lichid să ia o formă specifică de calotă sferică (fig. 1).

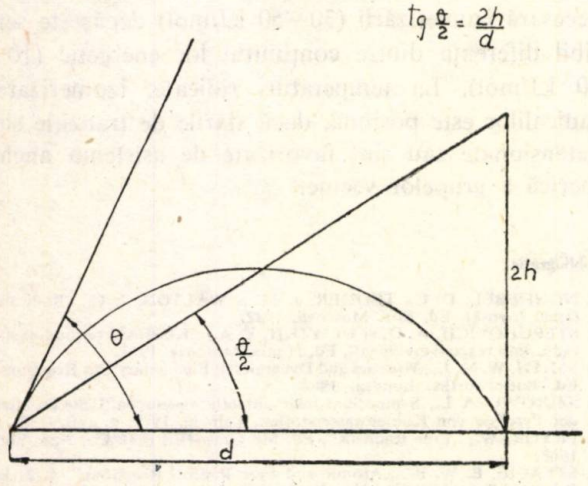


Fig. 1. Forma de calotă sferică pe care o ia un lichid la suprafaţa unui solid.

Fiz. MARICEL TAŞCĂ şi fiz. LIGIA CHIRICĂ, Centrul de Cercetări pentru Fibre Chimice — Săvineşti. Laboratorul nr. 3, Iaşi.

Valoarea acestei forţe de adeziune depinde de parametrii geometrici ai calotei sferice şi este dată în literatura de specialitate de ecuaţia Young Dupre [1]:

$$W_A = \gamma_L (1 + \cos \varnothing) \qquad (1)$$

unde:

γ_L este tensiunea superficială a lichidului utilizat:
$\varnothing$ — unghiul de contact.

W u [2] leagă forţa de adeziune de componentele polare şi de dispersie ale lichidului şi solidului şi dă următoarea formulă de calcul:

$$W_A = 2\left(\sqrt{\gamma^d_f \cdot \gamma^d_L} + \sqrt{\gamma^p_f \cdot \gamma^p_L}\right) \qquad (2)$$

unde:

γ^d_f este componenta de dispersie a energiei libere de suprafaţă a solidului;
γ^p_f — componenta polară a energiei libere de suprafaţă a solidului;
γ^d_L — componenta de dispersie a lichidului;
γ^p_L — componenta polară a lichidului.

Din expresiile 1 şi 2 se observă că se pot calcula componenta polară şi cea de dispersie a unui solid, utilizînd două lichide diferite.

2. Relaţii de calcul

În cazul polietilentereftalatului, lichidele recomandate de literatura de specialitate sînt apa bidistilată

şi formamide ale căror componente ale tensiunii superficiale au fost calculate de F o w k e s [3].

Pentru apă:

$\gamma^d_{La} = 21{,}8 \cdot 10^{-3}$ N/m; $\gamma^p_{La} = 51{,}0 \cdot 10^{-3}$ N/m

$\gamma_{La} = \gamma^d_{La} + \gamma^p_{La} = 72{,}8 \cdot 10^{-3}$ N/m

Pentru formamidă:

$\gamma^d_{Lf} = 39{,}5 \cdot 10^{-3}$ N/m; $\gamma^p_{Lf} = 18{,}7 \cdot 10^{-3}$ N/m

$\gamma_{Lf} = \gamma^d_{Lf} + \gamma^p_{Lf} = 58{,}2 \cdot 10^{-3}$ N/m

Prin introducerea valorilor componentelor polare şi de dispersie ale apei şi formamidei în expresia (2) şi ţinînd cont că din figura 1, $\text{tg}\frac{\varnothing}{2} = \frac{2h}{d}$ se obţine, luînd în consideraţie expresia (1), un sistem de două ecuaţii liniare, în care necunoscutele sînt componenta de dispersie $\gamma^d_{S\cdot PET}$ şi componenta polară $\gamma^p_{S\cdot PET}$ ale polietilentereftalatului.

Rezolvînd sistemul de ecuaţii şi introducînd următoarele notaţii:

$$A = \frac{d^2 a}{d^2 a + 4h^2 a} \tag{3}$$

$$B = \frac{d_f^2}{d_f^2 + 4h_f^2} \tag{4}$$

unde:

d_a este diametrul calotei sferice a picăturii de apă;
h_a — înălţimea calotei sferice a picăturii de apă;
d_f — diametrul calotei sferice a picăturii de formamidă;
h_f — înălţimea calotei sferice a picăturii de formamidă,

au fost obţinute următoarele formule de calcul pentru componenta de dispersie $\gamma^d_{S\cdot PET}$ şi componenta polară $\gamma^p_{S\cdot PET}$ ale polietilentereftalatului:

$$\gamma^d_{S\cdot PET} = \left(\frac{1\,3143{,}410 \cdot B - 9955{,}250 \cdot A}{24693}\right)^2 \cdot 10^{-3} \text{ N/m} \tag{5}$$

$$\gamma^p_{S\cdot PET} = \left(\frac{144668{,}713\,A - 8593{,}127 \cdot B}{24693}\right)^2 \cdot 10^{-3} \text{ N/m} \tag{6}$$

3. Modul de lucru

În vederea determinării energiei libere de suprafaţă a filmelor din polietilentereftalat se utilizează un microscop optic cu posibilităţi de observare pe orizontală, seringă micrometrică tip Hamilton, apă distilată şi formamidă. Modul de lucru este următorul:

— Pe suprafaţa foliei din polietilentereftalat, degresată cu alcool, se aşează cu ajutorul seringii micrometrice Hamilton picături de apă bidistilată, respectiv formamidă, în cantităţi de 0,5 μl.

— După un timp de aproximativ 30″ se citeşte cu ajutorul microscopului optic diametrul, respectiv înălţimea calotei sferice formate.

— Se ia în calcul media aritmetică a diametrului şi înălţimii de la 10 picături de apă bidistilată, respectiv de formamidă.

— Se calculează mărimile A şi B utilizînd formulele (3) şi (4).

— Se calculează componentele de dispersie $\gamma^d_{S\cdot PET}$ şi polară $\gamma^p_{S\cdot PET}$ ale filmului din polietilentereftalat utilizînd formulele (5) şi (6).

4. Rezultate şi discuţii

Metoda a fost aplicată pentru caracterizarea unor filme din polietilentereftalat. Iniţial, probele de film au fost tratate în plasma descărcării luminiscente în curent continuu, în condiţiile:

$$P = 5 \times 10^{-1} \text{ torr}, \; i = 15 \text{ mA}, \; t = 5'.$$

În tabelul 1 sînt date valorile diametrelor şi ale înălţimilor picăturilor de apă bidistilată, respectiv de formamidă.

Tabelul 1

VALORILE DIAMETRELOR ŞI ÎNĂLŢIMILOR PICĂTURILOR DE APĂ BIDISTILATĂ, RESPECTIV DE FORMAMIDĂ

Formamidă		Apă bidistilată	
d	h	d	h
6,48	0,41	3,85	0,59
6,34	0,38	3,81	0,57
6,27	0,37	3,87	0,62
6,41	0,38	3,78	0,61
6,35	0,39	3,77	0,59
6,37	0,40	3,79	0,58
6,49	0,42	3,86	0,60
6,21	0,39	3,81	0,56
6,23	0,38	3,83	0,58
6,24	0,40	3,83	0,61

Din acest tabel rezultă diametrul şi înălţimea medie a picăturilor de apă, respectiv de formamidă.

Pentru apă: $dm = 3{,}82$

$hm = 0{,}59$

Pentru formamidă: $dm = 6{,}31$

$hm = 0{,}39$

Introducînd aceste valori în formulele (3) şi 4), rezultă mărimile:

$$A = 0{,}911; \qquad B = 0{,}985$$

Utilizînd formulele (5) şi (6), s-au calculat componentele polară şi de dispersie ale energiei libere de suprafaţă a filmului din polietilentereftalat:

$\gamma^p_{S\text{-}PET} = 36{,}48 \cdot 10^{-3}$ N/m, $\gamma^d_{S\text{-}PET} = 24{,}65 \cdot 10^{-3}$ N/m.

Măsurătorile efectuate în mod repetat pe aceeaşi probă pun în evidenţă reproductibilitatea metodei (tabelul 1).

Metoda prezentată permite caracterizarea filmelor sintetice, dînd indicaţii cu privire la proprietăţile de suprafaţă ale acestora. Este utilă în mod deosebit în cazul aplicării unor tratamente fizice în scopul modificării unor proprietăţi ale filmelor sintetice, cum sînt: aderenţa la metale, hidrofilia, afinitatea tinctorială etc.

Bibliografie

1. BRIGGS, D., RANCE, D. G., KENDALL, R. C. şi BLYTHE, R. A, Polymer, 21, nr. 8, 1980, p. 895.
2. WU, S. J. Phys Chem. 74, p. 632.
3. FOWKES, F. M., „Chemistry and Physics of Interfoces", 1. American Chemical Society. Washington — D.C. 1965.

Intrat în redacţie: 15. IV. 1986

recenzii

C. STRĂTULĂ: **Fracţionarea, principii şi metode de calcul.** Ed. Tehnică, Bucureşti, 1986, 502 pag.

În cadrul proceselor unitare de separare prin difuziune, fracţionarea ocupă un loc central, fiind operaţia cea mai frecvent folosită atît în industria chimică, cît mai ales în cea petrochimică. Totodată, este, teoretic şi practic, cea mai complexă operaţie unitară, proiectarea şi exploatarea procesului de fracţionare necesitînd un volum apreciabil de cunoştiinţe. Cerinţele de reducere a consumurilor mari de energie implicate uzual în fracţionare, progresele înregistrate în tehnologiile de separare, diversificarea şi creşterea complexităţii amestecurilor, precum şi exigenţele sporite legate de puritatea avansată a componenţilor amplifică continuu volumul de date obţinute şi de lucrări publicate în acest domeniu. Cartea recenzată tratînd exhaustiv fracţionarea, rămîne unitară în conţinut şi este atît instructivă, cît şi utilă.

Volumul este în mod judicios împărţit în patru capitole: 1. Fracţionarea amestecurilor binare; 2. Fracţionarea amestecurilor multicomponente; 3. Fracţionarea extractivă şi azeotropă; 4. Dimensionarea tehnologică a coloanelor de fracţionare.

În primul capitol, după prezentarea mecanismului şi a unor consideraţii generale foarte utile asupra operaţiei de fracţionare, sînt expuse cele mai frecvent utilizate metode, atît simplificate, cît şi riguroase de calcul al numărului de echilibre teoretice (Sorel, Cabe-Thiele, Smoker, Robu, Ponchon-Savarit, Fischer-Chen etc.) Sînt abordate problemele condiţiei termice a alimentării, ale numărului minim de talere, ale refluxului minim şi optim. Sînt tratate o serie de subiecte a căror prezentare se distinge prin originalitate faţă de alte lucrări similare publicate în lume: tratarea originală a amestecurilor binare parţial miscibile (heteroazeotrope); tratarea amplă a fracţionării amestecurilor binare cu solubilitate reciprocă redusă, problemă importantă în procesul de uscare a hidrocarburilor şi de recuperare a unor substanţe organice din apele reziduale; tratarea originală a influenţei erorilor din datele de echilibru lichid-vapori asupra parametrilor fracţionării. Remarcabilă în cadrul acestui prim capitol este şi secţiunea în care sînt tratate o serie de aspecte tehnico-economice ale separării unor hidrocarburi prin fracţionare, fiind de un real folos în decizia de alegere a folosirii acestei operaţii unitare. Capitolul 1 se încheie cu tratarea fracţionării în regim discontinuu, cu cele două variante clasice: cu compoziţie constantă a produsului de vîrf şi cu raţie de reflux constantă.

În cel de-al doilea capitol, sînt abordate probleme implicate de fracţionarea amestecurilor multicomponente: distribuţia componenţilor între vîrful şi baza coloanei de fracţionare, parametrii de regim ai coloanei de fracţionare precisă, metode de calcul al numărului minim de talere şi al raţiei minime de reflux, calculul numărului de talere teoretice prin metode rapide (Martin-Brown, Gilliland, Mason, Erbar-Madox) şi prin metode riguroase şi simplificate (Lewis-Matheson, metoda volatilităţii relative, Bonner, Thiele-Geddes, metode bazate pe calculul matriceal). Localizarea poziţiei optime a talerului de alimentare este tratată în mod original în funcţie de metoda adoptată pentru calculul numărului de talere teoretice. Este expusă o metodă originală pentru calculul coloanelor de stripare a hidrocarburilor aromatice din solvenţi de extracţie, se prezintă calculul simplificat al unor coloane cu fluxuri laterale şi sînt investigate unele aspecte privind optimizarea operaţiei de fracţionare a amestecurilor multicomponente.

Capitolul al treilea abordează fracţionarea extractivă şi cea azeotropă, insistînd asupra aplicaţiilor industriale ale acestor procedee. Sînt expuse, de asemenea, metodele de proiectare a coloanelor de fracţionare extractivă şi azeotropă şi se face o interesantă comparaţie între cele două tipuri de separări.

În cadrul ultimului capitol, sînt tratate problemele legate de dimensionarea tehnologică a coloanelor de fracţionare: tipurile constructive de talere şi umplutură, criteriile de selecţie a acestora în funcţie de proprietăţile amestecurilor şi condiţiile de lucru, cu evidenţierea comparativă a avantajelor şi dezavantajelor reciproce, calculul hidraulic al diferitelor tipuri de talere, căderea de presiune şi viteza de înecare la coloanele cu umplutură, precum şi unele aspecte legate de eficacitatea talerelor şi de eficacitatea de contactare a umpluturii.

Întrucît în inginerie valorile numerice conferă un înţeles superior teoriei, se prezintă pe parcursul întregii lucrări 56 de exemple de calcul, urmate de comentarii utile, conferind cărţii un pronunţat caracter aplicativ. Algoritmii de calcul sînt trataţi critic, însoţiţi de o serie de observaţii originale şi expuşi astfel încît să poată fi uşor transpuşi în programe de calcul. Ecuaţiile matematice originale, bogatul material grafic, definirea corectă a mărimilor folosite, ampla bibliografie citată (372 de lucrări, din care foarte multe de dată recentă) completează lista de calităţi ale cărţii ce se adresează unor largi categorii de cititori: studenţi, cadre didactice, ingineri din cercetare, proiectare şi exploatare din domeniile chimiei şi petrochimiei.

A. WOINAROSCHY

LIVIU ONICIU
ANCA PÂNTEA
LIANA MUREŞAN
VASILE ADRIAN TOPAN
DAN GHERŢOIU

Caracterizarea unor membrane schimbătoare de cationi

C.Z.: 661.183.12

S-au preparat membrane schimbătoare de cationi prin copolimerizarea acidului p-fenolsulfonic cu formaldehida, aditivate cu anilină, fenol sau resorcină şi s-a studiat influenţa acestor aditivi asupra unor caracteristici ale membranelor. Sînt prezentate metodele utilizate pentru determinarea capacităţii de schimb ionic, conţinutului maxim de apă, rezistenţei electrice specifice şi rezistenţei mecanice.

Several cation exchange membranes were prepared by the copolymerization of the p-phenolsuphonic acid and of the formaldehyde, using aniline, phenol or resorcinol as additives. The influence of these additives on the characteristics of the membranes was studied. The methods used for the determination of ion-exchange capacity, moisture content, specific electric resistance and tensile strength are described.

Были изготовлены катионообменные мембраны путем сополимеризации п-фенолсульфоновой кислоты с формальдегидом, с добавкой анилина, фенола или резорцина и изучалось влияние этих добавок на некоторые характеристики мембран. Описываются методы, использованные для определения ионообменной способности, максимального содержания воды, удельного электрического сопротивления и механической прочности.

Membranele schimbătoare de ioni sînt utilizate cu succes în reactoarele electrochimice, atît ca separatori în procese de electroliză şi electrosinteză [1, 2], cît şi ca electrolit solid în pilele de combustie [1, 3—6].

Principalele calităţi pe care trebuie să le îndeplinească membranele sînt: conductanţă ionică ridicată, conductanţă electronică nulă, stabilitate chimică şi termică, rezistenţă mecanică bună şi capacitate de schimb ionic corespunzătoare [3]. Întrucît îndeplinirea simultană a acestor condiţii este dificilă, în funcţie de scopul dorit, se urmăreşte realizarea unor membrane care să satisfacă cu precădere numai unele din proprietăţile enumerate.

Deşi în prezent numeroase ţări dezvoltă tehnologii ce utilizează procese de membrană schimbătoare de ioni, numărul ţărilor producătoare de membrane este foarte restrîns şi între acestea, Japonia deţine 90% din totalul producţiei mondiale [1].

După natura ionului schimbat, membranele schimbătoare de ioni se clasifică în cationitice şi anionitice, iar după metodele de preparare, în eterogene şi omogene.

Membranele eterogene sînt sisteme bifazice, ce se obţin prin dispersarea unei răşini ionitice, fin divizate, într-un liant inert. La aceste membrane, conductanţa electrică depinde de concentraţia în răşină, deci de suprafaţa de contact dintre particulele schimbătoare de ioni.

Prof. dr. doc. LIVIU ONICIU, chim. LIANA MUREŞAN, Universitatea din Cluj—Napoca. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Chim. ANCA PÂNTEA, chim. VASILE ADRIAN TOPAN şi fiz. DAN GHERŢOIU, Institutul de Energetică Chimică şi Biochimică, Cluj-Napoca.

Membranele omogene sînt alcătuite dintr-o singură fază şi prezintă avantajul unei distribuţii mai uniforme a funcţiilor schimbătoare în masa răşinii.

Membranele caracterizate în această lucrare sînt membrane omogene, obţinute prin policondensarea acidului *p*-fenolsulfonic cu formaldehida [7—9]. Pentru îmbunătăţirea proprietăţilor mecanice s-au utilizat aditivi cum sînt anilina [8, 9], resorcina şi fenolul [10].

Partea experimentală

Acidul *p*-fenolsulfonic(4-hidroxibenzensulfonic) utilizat la prepararea membranelor s-a obţinut prin sulfonarea directă a fenolului cu acid sulfuric şi încălzirea amestecului de reacţie pentru izomerizarea compusului orto în para [11,12].

Conform indicaţiilor din literatură [8, 9], acidul *p*-fenolsulfonic a fost supus unei policondensări cu un amestec de formalină (soluţie apoasă de formaldehidă aproximativ 37%) şi *p*-formaldehidă în prezenţa unor aditivi. Policondensarea s-a efectuat în două etape:

— precondensare la 40°C pînă la atingerea unei consistenţe siropoase;

— definitivarea condensării produsului între două plăci de sticlă prin încălzire la 75°C.

În tabelul 1, sînt prezentate principalele tipuri de membrane preparate pe această cale şi caracterizate în lucrare.

Tabelul 1

COMPOZIȚIA ÎN g A UNOR MEMBRANE SCHIMBĂTOARE DE IONI PREPARATE CU DIFERIȚI ADITIVI

Compoziția, g	MSI-1	MSI-2	MSI-3	MSI-4
Acid *p*-fenolsulfonic	50	50	50	50
Formalină	17,5	17,5	17,5	17,5
p-Formaldehidă	6,5	6,5	6,5	6,5
Aditiv 0,1 moli/mol acid	—	fenol 2,35	rezorcină 2,75	anilină 2,32

S-au preparat membrane folosind ca aditivi fenolul, rezorcina sau anilina, în raportul molar 1:10 față de acidul *p*-fenolsulfonic și s-au comparat cu o variantă neaditivată.

Pentru caracterizarea acestor membrane, s-au determinat capacitatea de schimb ionic, conținutul maxim de apă, rezistența electrică specifică și rezistența mecanică.

1. *Capacitatea de schimb ionic* [13]

Mostrele de membrană în forma H^+ (în care au fost obținute) se spală cu apă distilată pînă la reacție neutră cu verde de bromcresol. Se introduc apoi în cîte 50 ml soluție NaCl 2N și după 24 h se titrează cu o soluție NaOH 0,1 N, în prezență de verde de bromcresol, acidul liber format. După titrare, membranele se spală cu apă distilată, pînă la liber de Cl^-, se usucă în etuvă la 110°C și se cîntăresc; capacitatea de schimb ionic se calculează cu formula:

$$C = \frac{n \cdot f \cdot 10^{-1}}{m}, \qquad (1)$$

unde:

C este capacitatea de schimb ionic, m val/g;
n — ml NaOH 0,1 N cu care s-a titrat;
f — factorul soluției de NaOH 0,1 N;
m — masa membranei uscate, g.

2. *Conținutul maxim de apă* [13]

Mostrele de membrană în forma H^+, libere de acid prin spălare cu apă distilată pînă la reacție neutră cu verde de bromcresol, se lasă să se usuce superficial timp de 24 h. Se introduc apoi într-o incintă saturată cu vapori de apă, la temperatura de 20°C. După atingerea ponderii constante, membrana se usucă la 110°C și apoi se cîntărește; conținutul maxim de apă, A, se calculează cu formula:

$$A = \frac{m_2 - m_1}{m_1}, \qquad (2)$$

unde:

m_2 este masa membranei umede, g;
m_1 — masa membranei uscate, g.

3. *Rezistența electrică specifică*

Măsurarea rezistenței electrice s-a efectuat în H_2SO_4 1 N, cu ajutorul unei celule în montaj galvanostatic (fig. 1). Valoarea rezistenței electrice a membranei reprezintă diferența dintre rezistența ansamblului membrană-soluție și cea a soluției, determinată în aceleași condiții experimentale.

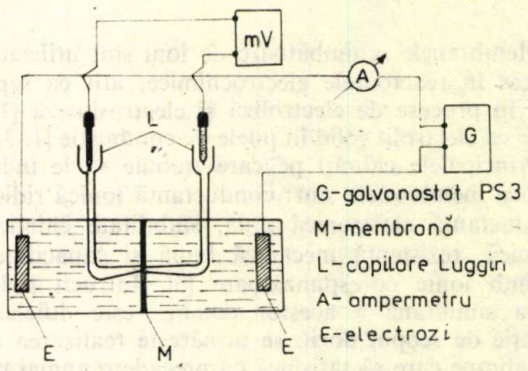


Fig. 1. Montaj galvanostatic de măsurare a rezistenței electrice a membranelor.

Testările s-au făcut trecînd prin celula de măsură un curent constant de 100 mA, suprafața mostrelor de membrană fiind de 4,6 cm^2. Căderea de tensiune pe membrană s-a măsurat cu ajutorul a doi electrozi de calomel prin intermediul unor capilare Luggin, iar rezistența electrică s-a calculat cu ajutorul legii lui Ohm. Rezistența specifică s-a obținut înmulțind această valoare cu suprafața mostrei testate.

4. *Rezistența mecanică*

Rezistența mecanică s-a determinat cu ajutorul unui aparat de măsurare a rezistenței la întindere, folosind epruvete de 12 cm lungime, 3 cm lățime și grosimi

între 0,05 și 0,1 cm; mandrina superioară a aparatului a fost imobilă, iar cea inferioară tractoare. Forța de rupere măsurată a fost raportată la aria secțiunii epruvetei.

Rezultate și discuții

Rezultatele determinărilor sînt prezentate în tabelul 2. Se observă că valorile capacităților de schimb ionic și ale rezistențelor specifice nu variază considerabil de la o membrană la alta. Proprietatea care se modifică semnificativ cu schimbarea compoziției rășinii este rezistența mecanică, datorită modului diferit în care se realizează reticularea, prin intermediul aditivilor utilizați.

Din acest punct de vedere, membrana cea mai rezistentă atît în stare inițială, cît și după 72 h de ședere în apă, este MSI-4 aditivată cu anilină. Se observă că rezistența mecanică a membranelor care au stat în apă este considerabil mai mică decît cea a celor în stare inițială, din cauza afînării structurii prin pătrunderea moleculelor de apă în rețeaua rășinii. Experimental, s-a observat că această umflare s-a produs în cel mai mare grad la membranele MSI-2 și MSI-3 aditivate cu fenol și, respectiv, rezorcină; acest lucru este în concordanță cu valorile mari ale conținutului maxim de apă și slaba lor rezistență mecanică.

Din punctul de vedere al capacității de schimb ionic, cea mai bună membrană s-a dovedit a fi MSI-3 cu rezorcină, dar datorită rezistenței mecanice reduse, s-a preferat pentru aplicații practice membrana MSI-4 cu anilină, care are o capacitate de schimb ionic acceptabilă și a cărei rezistență mecanică este de două ori mai bună. Aceasta se explică prin faptul că anilina este un agent de reticulare mai bun decît fenolul și rezorcina, ea interacționînd cu formaldehida, atît prin pozițiile active din nucleul aromatic, cît și prin gruparea aminică.

Pentru a determina conținutul optim de anilină, s-a preparat o serie de membrane cu cantități variabile din acest aditiv (tabelul 3). Aceste membrane au fost testate după metodele descrise anterior, iar rezultatele sînt prezentate în tabelul 4. Se observă că membrana MSI-1 neaditivată are o rezistență mecanică foarte slabă și rezistență electrică specifică mare. Membrana MSI-7, deși are o rezistență mecanică mai bună, prezintă o valoare mică a capacității de schimb ionic. Caracteristicile membranelor MSI-4-6 indică un conținut optim de anilină între 1 și 3 g la 50 g acid *p*-fenolsulfonic.

Rezistența mecanică a membranelor preparate nu este totuși satisfăcătoare. O îmbunătățire a acesteia se realizează dacă se recurge la o consolidare.

Tabelul 2

CARACTERISTICILE MEMBRANELOR PREPARATE CU DIFERIȚI ADITIVI

Proprietatae / Aspect		MSI-1	MSI-2	MSI-3	MSI-4
		vișiniu transparent	vișiniu-închis transparent	roșu-închis opac	roșu-vișiniu transparent
Capacitate de schimb ionic, mval/g		2,03	2,19	2,45	1,75
Conținut max. de apă, gH_2O/g rășină uscată		0,90	1,02	1,05	0,83
Rezistență electrică specifică, Ω .cm²		2,10	0,95	1,19	0,90
Rezistență la întindere, kgf/cm²	stare inițială	f. slabă	22,35	40,25	99,55
	după 72 h de ședere în apă	f. slabă	f. slabă	17,9	27,4

Tabelul 3

COMPOZIȚIA UNOR MEMBRANE SCHIMBĂTOARE DE IONI CU CONȚINUTURI VARIABILE DE ANILINĂ

Compoziția, g	MSI-1	MSI-6	MSI-4	MSI-7	MSI-8
Acid *p*-fenolsulfonic	50	50	50	50	50
Formalină	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5
p-Formaldehidă	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
Anilină	—	1	2,32	3	5

Tabelul 4

CARACTERISTICILE MEMBRANELOR CU CONȚINUT VARIABIL DE ANILINĂ

Proprietatea / Aspect		MSI-1	MSI-5	MSI-4	MSI-6	MSI-7
		vișiniu transparent	vișiniu tranparent	roșu-vișiniu transparent	vișiniu-brun, opac	vermillon, opac
Capacitate de schimb ionic, mval/g		2,03	2,02	1,75	1,40	0,95
Conținut maxim de apă g H_2O/g rășină uscată		0,90	0,84	0,83	0,74	0,34
Rezistență electrică specifică, ($\Omega.cm^2$)		2,10	0,90	0,90	1,90	1,79
Rezistență la întindere kgf/cm²	stare inițială	f. slabă	33,30	99,55	103,50	108,30
	după 72 h de ședere în apă	f. slabă	12,30	27,40	—	67,30

Concluzii

S-au preparat membrane schimbătoare de ioni pe bază de acid *p*-fenolsulfonic și formaldehidă cu diverși aditivi, studiindu-se influența acestora din urmă asupra performanțelor membranelor.

În urma caracterizării acestor membrane, se consideră că ele ar putea fi utilizate ca separatoare interpolare în reactoare electrochimice, în procese ce se desfășoară în medii neutre și acide, cum ar fi reducerea acidului salicilic la salicilaldehidă, a *p,p'*-dinitrodibenzilului la *p,p'*-diaminodibenzil ș.a. În pila de combustie H_2-O_2, membranele s-ar putea utiliza ca electrolit solid.

Bibliografie

1. GOVINDAN, K. P., Salt Research and Industry, **16**, nr. 2, 1980, p. 21.
2. GALLONE, P., GIUFFRÉ, L. și MODICA, G. Electrochimica Acta, **10**, 1983, p. 1 299.
3. ONICIU, L., „Conversia electrochimică a energiei," Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1977, p. 386.
4. GRUBB, W. și NIEDRACH, L. J. Electrochem. Soc. **107**, 1960, p. 131.
5. BARANOV, V. J., VDOVICHENKO, N. V. ș.a., Elektrohimiya **8**, 1972, p. 694.
6. MCELROY, J. F. și NUTTALL, L. J. Proc. Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf. 1982, **2**, p. 667, cf. C.A. **97**, 1982, 166075f.
7. * * * Brevet S.U.A. nr. 2636851, 1953.
8. * * * Brevet S.U.A. nr. 3207708, 1965.
9. * * * Brevet Franța, nr. 1317181, 1963.
10. LITEANU, C., și RĂDULESCU, G. „Bazele membranologiei," Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1984, p. 129.
11. * * * Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Ediția a 3-a, Urban și Schwarzenberg, München-Berlin 1957, p. 813.
12. WEYGAND-HILGETAG „Organische Experimentierkunst" Ediția a 3-a, Johann Ambrosius Barth, Verlag Leipzig, 1964.
13. GRAYDON, W. F. și STEWART, R. J. J. Phys. Chem., **59**, 1955, p. 87.

Intrat în redacție: 30.XI.1984

recenzii

D. L. FEDIUKIN (redactor), Primenenie rezinovîh tehniceskih izdelii v narodnom hozeaistve. Spravocinoe posobie. **(Utilizarea articolelor tehnice de cauciuc în economia națională. Ghid.** Himiia, Moscova, 1986, 240 pag.

Articolele tehnice din cauciuc se utilizează practic în toate ramurile economiei naționale, ponderea cea mai mare revenind industriei constructoare de autovehicule și de mașini agricole, urmată de industria minieră. Ilustrativ se menționează că un autoturism (Moskvici-412) utilizează 229 tipodimensiuni repere din cauciuc într-un număr de 516 bucăți, totalizînd 31,6, kg, iar un autocamion greu (K-701) utilizează 254 tipodimensiuni, totalizînd 846 bucăți în greutate de 118 kg (fără includerea pneurilor). De aceea, cunoașterea și utilizarea corectă a produselor din cauciuc sînt de un real interes pentru specialiștii din cele mai diverse domenii de activitate.

Un colectiv de specialiști, sub redacția dr. D. L. Fediukin, a alcătuit un îndrumar de volum relativ restrîns, destinat să ofere o primă informație producătorilor, dar mai ales utilizatorilor de articole tehnice din cauciuc. Lucrarea se referă aproape exclusiv la materiile prime și articolele tehnice de cauciuc produse în U.R.S.S. Primul capitol, din cele 10 ale cărții, are caracter introductiv și se ocupă de clasificarea, producția, elaborarea de noi produse și expertiza calității în domeniul articolelor tehnice din cauciuc, iar apoi prezintă succint baza de materii prime aferentă acestei industrii. În al doilea capitol, cel mai întins din cuprinsul volumului, se discută proprietățile tehnice ale vulcanizatelor: caracteristicile mecanice la solicitări statice și dinamice, comportarea la uzură, comportarea la temperaturi scăzute, rezistența la îmbătrînire termică și la îmbătrînirea în condiții de deformare, rezistența în diferite condiții climatice și la ozon, rezistența la acțiunea factorilor biologici, stabilitatea în medii lichide, caracteristicile electrice, proprietățile termofizice, contracția după vulcanizare, acțiunea corosivă a vulcanizatelor, stabilitatea la foc.

Următoarele opt capitole sînt organizate după natura produselor: produse de etanșare (garnituri) și repere de reglare, vibroizolatori, benzi transportoare, curele de transmisie, furtunuri, construcții pneumatice, ermetice, adezivi pentru vulcanizate. De la caz la caz se dau indicații asupra standardelor corespunzătoare, datelor constructive și de calcul, regulilor de utilizare, depozitare, montaj, precum și asupra performanțelor și fiabilității diferitelor produse. O bibliografie amplă, grupată pe capitole (380 referințe), oferă cititorului interesat posibilitatea de aprofundare a documentării. Indicele de subiecte, foarte necesar pentru o astfel de lucrare, pare a fi însă prea sumar. Prin sfera problemelor tratate, prin nivelul profesional ridicat, prin bogăția informațiilor grupate într-un volum foarte economicos și bine sistematizat, lucrarea este de o deosebită utilitate.

Specialiștii din cele mai diverse ramuri ale economiei și, desigur, în primul rînd, specialiștii din industria, proiectarea și cercetarea aferente industriei de articole tehnice vor avea în cartea prezentată o lucrare de referință.

G. IVAN

EUGEN PINCOVSCHI
EUGEN SĂLCIANU
DAN GEANĂ

Echilibrul chimic în procesele de reducere a dioxidului de sulf

II. Reducerea dioxidului de sulf cu oxid de carbon

C.Z.: 541. 121/. 123: 66. 094. 1

Lucrarea prezintă rezultatele calculelor privind compoziția la echilibru pentru sistemul de reacție dioxid de sulf-monoxid de carbon. S-a utilizat metoda numerică RAND modificată pentru sisteme multicomponente eterogene, cu faze condensate pure. Sistemele de reacție SO_2—CO analizate conțin inițial 0,2% vol. SO_2, monoxid de carbon în concentrații corespunzătoare rapoartelor molare $CO_2 : SO_2 = 1,5 : 1 \div 3 : 1$, azot ca agent de diluare, în absența sau prezența a $12 \div 18\%$ vol. CO_2, $0 \div 2\%$ vol. O_2, $0 \div 12\%$ vol. $H_2O_{vap.}$, 0,06% vol. NO. Rezultatele obținute arată că prezența CO_2, O_2 și $H_2O_{vap.}$, în special, micșorează gradul de transformare a SO_2 în sulf elementar și mărește conținutul în produse toxice (COS, SO_2, H_2S).

The paper deals with the calculation of the equilibrium composition of the sulphur dioxide system. The RAND numerical method modified for multicomponent heterogeneous systems with pure condensed phases was used. The analysed reaction systems SO_2—CO have the following composition: 0.2% (vol.) SO_2, carbon monoxide corresponding to the molar ratio $CO_2 : SO_2 = 1.5 : 1 \div 3 : 1$, nitrogen as a dilution agent with or without $12 \div 18\%$ (vol.) CO_2, $0 \div 2\%$ (vol.) O_2, $0 \div 12\%$ (vol) $H_2O_{vap.}$ 0.06% vol, NO. The results show thatt he presence of CO, O_2 and especially $H_2O_{vap.}$ determine a decrease of the SO_2 conversion to elemental sulphur and an increase in the toxic products content (COS, SO_2, H_2S,).

В работе приводятся результаты расчета равновесного состава реакционной системы двуокись серы-окись углерода. Был использован числовой метод RAND, модифицированный для гетерогенных многокомпонентных систем с чистыми конденсированными фазами. Анализированные реакционные системы SO_2—CO первоначально содержали 0,2% об. SO_2, окись углерода в концентрации, соответствующей молярному соотношению $CO_2 : SO_2$, равному $1,5 : 1 \div 3 : 1$, азот в качестве разбавителя, в отсутствии или присутствии $12 \div 18\%$ об. CO_2, $0 \div 2\%$ об. O_2, $0 \div 12\%$ об. $H_2O_{пар}$, 0,06% об. NO. Полученные результаты показывают, что присутствие CO_2, O_2 и $H_2O_{пар}$ прежде всего понижает степень превращения SO_2 в элементарную серу и повышает содержание токсических продуктов (COS, SO_2, H_2S).

Într-o lucrare anterioară [1] au fost prezentate rezultatele calculelor privind compoziția la echilibru pentru sulf în stare de vapori și pentru sistemul de reacție dioxid de sulf—hidrogen. Un interes deosebit prezintă sistemul dioxid de sulf—oxid de carbon, avîndu-se în vedere că prin arderea combustibililor fosili se elimină în atmosferă mari cantități de dioxid de sulf, iar oxidul de carbon poate fi generat chiar în procesul de ardere, prin micșorarea excesului de aer la combustie.

În această lucrare, se prezintă rezultatele calculelor termodinamice privind echilibrul chimic în sistemul de reacție dioxid de sulf—oxid de carbon. Speciile chimice considerate ca posibile să facă parte din sistemul de reacție dioxid de sulf—oxid de carbon, în diferite condiții de lucru, au fost: C_{grafit}, S_{lichid}, $S_{(g)}$, $S_{2(g)}$, $S_{3(g)}$, $S_{4(g)}$, $S_{5(g)}$, $S_{6(g)}$, $S_{7(g)}$, $S_{8(g)}$, $SO_{(g)}$, $SO_{2(g)}$, $CO_{(g)}$, $CO_{2(g)}$, $COS_{(g)}$, $CS_{2(g)}$, $H_2O_{(g)}$, $H_2S_{(g)}$, $NO_{(g)}$, $O_{2(g)}$, $H_{2(g)}$, și $N_{2(g)}$. S-au considerat amestecuri de reactanți în care concentrația dioxidului de sulf este de 0,2% (2 000 p.p.m., vol.).

Rezultatele calculelor privind compoziția la echilibru au fost prelucrate în continuare și sînt prezentate sub forma variației gradului de transformare a dioxidului de sulf în sulf elementar și a conținutului total în compuși toxici remanenți (SO_2, COS, CS_2 și H_2S), în funcție de diverșii factori care intervin în desfășurarea procesului.

Prof. dr. ing. EUGEN PINCOVSCHI, ing. EUGEN SĂLCIANU și dr. ing. DAN GEANĂ, Institutul Politehnic—București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Calculul compoziției la echilibru și evaluarea preciziei aproximării acesteia

Problema calculului compoziției la echilibru, pe baza entalpiei libere, pentru un amestec de gaze ideale, la T și P constante, este:

$$\min g = \frac{G}{RT} = \sum_i n_i \left[g_i^0 + \ln (n_i/n)\right] \qquad (1a)$$

$$\text{cu } n_i > 0 \qquad (1b)$$

$$\sum_i a_{ji}\, n_i = b_j \qquad (1c)$$

n fiind suma numerelor de moli, $n = \sum n_i$;

a_{ij} — componentele matricei atomice (de dimensiune $M \times N$);

b_j — componentele vectorului abundenței elementelor chimice (de dimensiune M);

$$g_i^0 = G_{T,i|RT}^0 + \ln P.$$

Problema (1) a fost rezolvată pe baza metodei RAND [2], extinsă pentru a include și faze condensate pure [3]. Algoritmul, extins și pentru calcule adiabate, la presiune și, respectiv, volum constant, a fost prezentat în lucrarea [4]. Entalpiile libere standard ale componenților au fost calculate conform metodei matriceale [5] din date termodinamice standard [6, 7].

Conform cu D o r n [8], problemei (1) i se poate asocia problema duală:

$$\max f = \sum_j b_j \lambda_j \qquad (2a)$$

cu:

$$\sum_j a_{ij} \lambda_j \leqslant g_i^0 + \ln (n_i/n) \qquad (2b)$$

Variabila λ_j corespunde unei energii (adimensională) asociate fiecărui element chimic. Ele reprezintă contribuția de energie a elementului j la sistemul de reacție. Conform inegalității (2*b*) din formularea duală, contribuția tuturor elementelor într-o moleculă nu excede entalpia liberă a acesteia în amestecul de reacție, pentru echilibru fiind valabilă egalitatea. Teorema de dualitate [8] conduce, pentru echilibru, la ecuația pe care valorile n_i și λ_j trebuie să o satisfacă.

$$\sum_j b_j \lambda_j = \sum_i n_i \left[g_i^0 + \ln (n_i/n)\right] \qquad (3)$$

În cadrul algoritmului RAND, variabilele λ_j sînt utilizate ca multiplicatori Lagrange pentru formularea (1):

$$\mathfrak{L} = g - \sum_j \lambda_j (a_{ji}\, n_i - b_j) \qquad (4)$$

Din condiția de staționaritate pentru echilibru

$$\frac{\mathfrak{L}}{n_i} = g_i^0 + \ln (n_i/n) - \sum_j a_{ji} \lambda_j = 0 \qquad (5)$$

rezultă imediat egalitatea în (2*b*) și ecuația (3).

Cele două formulări duale permit obținerea măsurii în care o soluție a problemei (1), notată n_i^{aprox}, aproximează soluția de echilibru, notată n_i^*. Astfel, valoarea optimă g^* va fi încadrată în marginile

$$f^{\text{aprox}} \leqslant g^* \leqslant g^{\text{aprox}} \qquad (6)$$

cu dublă egalitate satisfăcută pentru soluția de echilibru. De exemplu, la $t = 600°C$, pentru valorile $b_c = 0{,}4$, $b_s = 0{,}2$, $b_0 = 0{,}8$ și $b_N = 198{,}8$, calculul de echilibru efectuat în dublă precizie s-a încheiat pentru $g^{\text{aprox}} = -2\,475{,}370$. Multiplicatorii Lagrange corespunzători sînt: $\lambda_c = -13{,}55427$, $\lambda_s = -9{,}190559$, $\lambda_0 = -37{,}03477$ și $\lambda_N = -12{,}26601$. Rezultă $f^{\text{aprox}} = -2475{,}3704$, ceea ce arată că soluția g^* și compoziția corespunzătoare sînt foarte bine exprimate.

Pe baza ecuațiilor (2*b*) și (5), cunoscînd valorile λ_j, se poate evalua fracția molară a unei specii i neinclusă în calcul. Astfel, în calculul menționat, specia $O_{2(g)}$ a fost eliminată, concentrația acesteia fiind foarte mică. Aplicînd (2*b*) rezultă $\ln x_{O_2} = 2\lambda_0 - g_{O_2}^0 = 2(-37{,}03477) + 26{,}2088 = -47{,}86074$ și $x_{O_2} = 1{,}638 \cdot 10^{-21}$. Valoarea $g_{O_2}^0 = G_{T,O_2}^0/RT$ s-a calculat conform metodei prezentate în lucrarea [5].

Stoichiometria sistemului $SO_2 - CO$

Datorită complexității sistemului reducător studiat, prin numărul mare de specii chimice implicate, stabilirea numărului de reacții chimice independente care pot să descrie sistemul, ca și stoichiometria acestora, pot fi realizate prin aplicarea algebrei liniare [9—11]. Numărul maxim de reacții independente ce pot descrie sistemul studiat este dat de rangul matricei stoichiometrice. Pentru sistemul dioxid de sulf—oxid de carbon și speciile chimice implicate la echilibru: $CO_{(g)}$, $SO_{2(g)}$, $CO_{2(g)}$, $H_2O_{(g)}$, $H_2S_{(g)}$, $COS_{(g)}$, $CS_{2(g)}$, $SO_{(g)}$, $S_{2(g)}$, $S_{3,g)}$, $S_{4(g)}$, $S_{5(g)}$, $S_{6(g)}$, $S_{7(g)}$, $S_{8(g)}$, $H_{2(g)}$ matricea atomică β este:

	CO	SO_2	CO_2	H_2O	S_2	H_2	H_2S	COS	CS_2	SO	S_3	S_4	S_5	S_6	S_7	S_8
C	1	0	1	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0
S	0	1	0	0	2	0	1	1	2	1	3	4	5	6	7	8
O	1	2	2	1	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0
H	0	0	0	2	0	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	β_1				β_2											

Rangul acestei matrice atomice este egal cu 4. Se alege matricea β_1, matricea care include primele patru coloane din matricea atomică.

Matricea stoichiometrică, α, se obține din ecuația matriceală

$$\alpha \cdot \beta^T = 0 \qquad (7)$$

în care β^T este matricea transpusă a matricei β.

Pe baza ecuației (1), se obține matricea stoichiometrică conform relației:

$$\alpha = \alpha_2 \mid I \qquad (8)$$

în care: I este matricea unitate,

$$\alpha_2 = -\beta_2^T \left(\beta_1^T\right)^{-1} \qquad (8a)$$

Pentru $\beta_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 2 & 2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$, matricea inversă a matricei

transpuse este:

$$(\beta_1^T)^{-1} = \begin{pmatrix} 2 & 0 & -1 & 0 \\ 2 & 1 & -2 & 0 \\ -1 & 0 & 1 & 0 \\ 1/2 & 0 & -1/2 & 1/2 \end{pmatrix} \quad (9)$$

După efectuarea calculelor şi combinînd între ele forma:

$$\alpha = \begin{array}{c} \begin{matrix} CO & SO_2 & CO_2 & H_2O & S_2 & H_2 & H_2S & COS & CS_2 & SO & S_3 & S_4 & S_5 & S_6 & S_7 & S_8 \end{matrix} \\ \left\{ \begin{matrix} -4 & -2 & 4 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 1 & -1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 2 & 0 & -3 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -2 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -3/2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -5/2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -7/2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{matrix} \right\} \end{array} \quad (10)$$

Deci, pentru descrierea sistemului de reacţie dioxid de sulf—monoxid de carbon, se poate considera următorul set de reacţii:

$$4CO + 2SO_2 \rightleftharpoons S_2 + 2CO_2 \quad (I)$$

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \quad (II)$$

$$SO_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2H_2O + H_2S \quad (III)$$

$$2CO + S_2 \rightleftharpoons COS \quad (IV)$$

$$2COS \rightleftharpoons CO_2 + CS_2 \quad (V)$$

$$CO + SO_2 \rightleftharpoons CO_2 + SO \quad (VI)$$

$$i/2\ S_2 \rightleftharpoons Si\ (i = 3, \ldots, 8) \quad (VII)-(XII)$$

În cazul în care în sistem, în afara apei, este prezent şi oxigenul, se va considera şi următoarea reacţie independentă:

$$2CO + O_2 \rightleftharpoons 2CO_2 \quad (XIII)$$

Alte reacţii decurgînd din speciile prezentate ca, de exemplu:

$$COS + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2S \quad (XIV)$$

pot fi obţinute prin combinarea reacţiilor (I)—(XIII).

Analiza termodinamică a sistemului de reducere SO_2—CO este complexă, datorită numărului mare de reactanţi implicaţi şi echilibrelor chimice între formele de sulf în stare de vapori.

Lucrările anterioare [12—16] privind sistemul de reacţie dioxid de sulf—monoxid de carbon au abordat problema compoziţiei la echilibru, utilizînd fie ecuaţiile constantelor de echilibru ca funcţii de temperatură şi considerînd amestecul reactant nediluat, în proporţii corespunzătoare stoichiometriei reacţiei (I) ($CO:SO_2 = 2:1$) şi un număr redus de specii chimice [12], fie metoda RAND considerînd specii chimice CO, CO_2, SO_2, COS, CS_2, O_2, N_2, S_2, S_8, H_2O, H_2S, H_2, în sisteme diluate [13—16]. Ca sursă de date termodinamice standard, autorii lucrărilor [13—16] au utilizat tabelele JANAF [17].

În această lucrare, a fost luat în considerare un număr mai mare de compuşi chimici posibil a face parte din sistemul de reacţie analizat, pentru care s-au folosit date termodinamice mai recente [6, 7]. A fost examinată influenţa temperaturii, raportului molar $CO : SO_2$, conţinutului de dioxid de carbon, oxigen, apă şi, respectiv, monoxid de azot, asupra compoziţiei la echilibru.

Influenţa raportului monoxid de carbon/dioxid de sulf

Au fost luate în calcul rapoartele molare CO/SO_2 avînd valorile 1,5 : 1, 1,8 : 1, 2 : 1, 2,2 : 1, 2,5 : 1 şi 3 : 1 pentru gaze cu un conţinut de 0,2% mol (vol) SO_2, care corespund la 0,3%, 0,36%, 0,4%, 0,44%, 0,5% şi, respectiv, 0,6% mol CO, restul fiind azot, ca agent de diluare. Domeniul de temperaturi este 150—900°C. În toate cazurile, din datele de compoziţie la echilibru obţinute s-a urmărit gradul de transformare a dioxidului de sulf în sulf elementar şi în compuşi poluanţi reziduali (COS, SO_2 şi CS_2). Considerarea radicalului SO are la bază identificarea participării acestuia la sistemul de reacţie SO_2—CO 18].

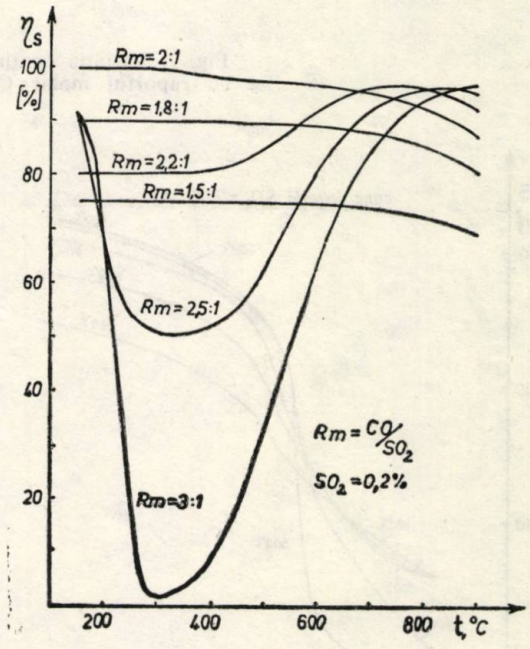


Fig. 1. Variaţia gradului de transformare a SO_2 în sulf elementar η_s cu temperatura, pentru diverse rapoarte molare $CO:SO_2$.

În figura 1, este prezentată variaţia cu temperatura a gradului de transformare a dioxidului de sulf în sulf elementar pentru diferite rapoarte CO/SO_2. Figurile 2 şi 3 prezintă variaţia concentraţiei (SO_2 + COS) şi, respectiv, a COS cu raportul molar CO/SO_2 pentru diverse temperaturi.

Pentru raportul molar monoxid de carbon/dioxid de sulf egal cu 2 : 1 (raport stoichiometric pentru reacţia (I)), în domeniul de temperaturi 150—600°C, se ating cele mai mari grade de transformare în sulf elementar, respectiv, cel mai scăzut conţinut în compuşi remanenţi (SO_2 + COS). La temperaturi mai mari de 600°C, conţinutul minim în compuşi toxici (SO_2 + COS) se deplasează spre domeniul rapoartelor CO/SO_2 mai ridicate, fiind mai estompat.

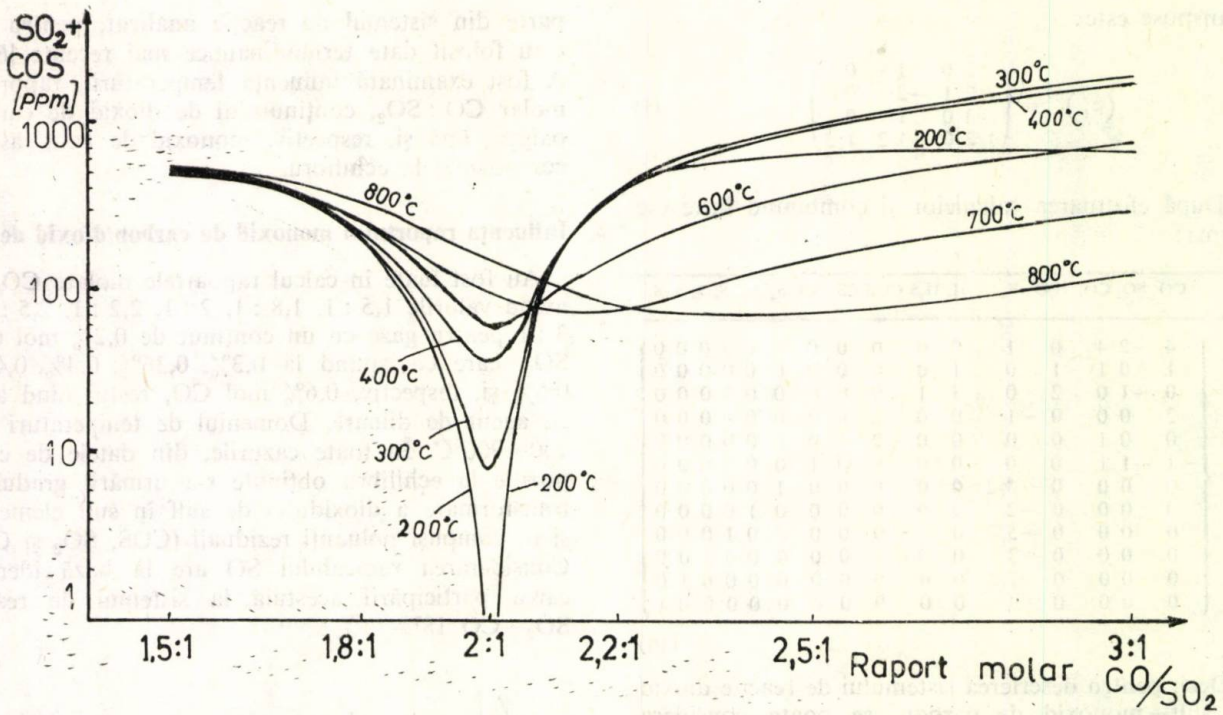


Fig. 2. Variaţia conţinutului de (SO_2 + COS) la echilibru, cu raportul molar CO: SO_2, pentru diferite temperaturi.

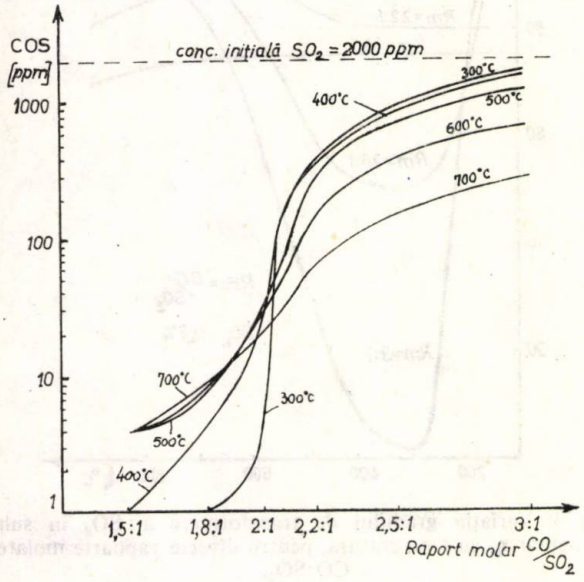


Fig. 3. Variaţia concentraţiei COS la echilibru, cu raportul molar CO:SO_2, pentru diferite temperaturi.

Se constată (fig. 3) o creştere a conţinutului de oxisulfură de carbon cu creşterea raportului monoxid de carbon/dioxid de sulf (în întregul interval de concentraţii), aceasta fiind mai pronunţată în domeniul temperaturilor relativ mici. Evoluţia sistemului de reacţie în acest sens poate fi explicată prin creşterea ponderii reacţiei (IV), pe măsura creşterii conţinutului de monoxid de carbon.

În tabelul 1, este prezentată compoziţia sistemului de echilibru la temperaturile de 150, 200, 300, 450 şi 600°C pentru raportul molar monoxid de carbon/ dioxid de sulf egal cu 2 : 1.

Influenţa dioxidului de carbon

Dioxidul de carbon este unul din produsele de reacţie ce poate apare în sistemul de oxidoreducere monoxid de carbon—dioxid de sulf. Prezenţa acestuia în gazele reactante iniţiale, conform principiului Le Châtelier-Braun, deplasează echilibrul reacţiei (I) spre stînga. S-au efectuat calcule privind compoziţia la echilibru, considerînd sisteme care conţin 0,2% SO_2, 0,4% CO (raport molar $CO/SO_2 = 2$), diferite concentraţii de dioxid de carbon (12, 14, 16 şi 18%) şi concentraţiile corespunzătoare de azot ca agent de diluţie. S-au ales concentraţiile uzuale ale dioxidului de carbon în gazele rezultate la arderea combustibililor fosili. Variaţia gradului de transformare a dioxidului de sulf în sulf elementar cu temperatura pentru diverse concentraţii ale dioxidului de carbon în gazele reactante este prezentată în figura 4. După cum se poate observa, influenţa dioxidului de carbon este neînsemnată la 150—200°C, dar devine importantă la temperaturi mai mari de 300°C. Din compoziţia la echilibru calculată, reiese că, la peste 300°C, cantitatea de dioxid de sulf nereacţionat creşte continuu. Cantitatea de oxisulfură de carbon formată atinge valori maxime în domeniul 400—600°C.

Influenţa oxigenului din gazele reactante

Calculele privind compoziţia la echilibru au fost efectuate pentru sisteme de reacţie care conţin 0,2% SO_2, 14% CO_2, oxigen (0,5, 1, 1,5 şi 2%), monoxid de carbon pentru satisfacerea raportului molar $CO/ (SO_2 + O_2)$ egal cu 2 : 1 şi azot ca agent de diluţie. Datele obţinute au fost comparate cu cele rezultate pentru sisteme care conţin:

Tabelul 1

COMPOZIȚIA LA ECHILIBRU (FRACȚII MOLARE) ÎN SISTEMUL DE REDUCERE SO_2–CO, PENTRU DIVERSE TEMPERATURI, LA 1 ATM., RAPORT MOLAR CO–SO_2 = 2:1 și 0,2% VOL. ÎN GAZELE INIȚIALE

Component	Temperatura, °C				
	150	200	300	450	600
$S_{liq}/S_{(g)}$	—	—	—	$0{,}68195 \cdot 10^{-14}$	$0{,}35031 \cdot 10^{-11}$
$S_{2(g)}$	$0{,}32914 \cdot 10^{-7}$	$0{,}67531 \cdot 10^{-6}$	$0{,}51014 \cdot 10^{-4}$	$0{,}91182 \cdot 10^{-3}$	$0{,}95929 \cdot 10^{-3}$
$S_{3(g)}$	$0{,}11964 \cdot 10^{-8}$	$0{,}27698 \cdot 10^{-7}$	$0{,}23535 \cdot 10^{-5}$	$0{,}24202 \cdot 10^{-4}$	$0{,}71216 \cdot 10^{-5}$
$S_{4(g)}$	$0{,}62117 \cdot 10^{-13}$	$0{,}34412 \cdot 10^{-11}$	$0{,}10177 \cdot 10^{-8}$	$0{,}18860 \cdot 10^{-7}$	$0{,}33771 \cdot 10^{-8}$
$S_{5(g)}$	$0{,}20743 \cdot 10^{-5}$	$0{,}73457 \cdot 10^{-5}$	$0{,}35134 \cdot 10^{-4}$	$0{,}58199 \cdot 10^{-5}$	$0{,}18949 \cdot 10^{-7}$
$S_{6(g)}$	$0{,}66526 \cdot 10^{-4}$	$0{,}11048 \cdot 10^{-3}$	$0{,}16522 \cdot 10^{-3}$	$0{,}45988 \cdot 10^{-5}$	$0{,}19054 \cdot 10^{-8}$
$S_{7(g)}$	$0{,}45762 \cdot 10^{-4}$	$0{,}57147 \cdot 10^{-4}$	$0{,}5312 \cdot 10^{-4}$	$0{,}48153 \cdot 10^{-6}$	$0{,}38893 \cdot 10^{-10}$
$S_{8(g)}$	$0{,}15918 \cdot 10^{-3}$	$0{,}11271 \cdot 10^{-3}$	$0{,}4343 \cdot 10^{-4}$	$0{,}87451 \cdot 10^{-7}$	$0{,}1028 \cdot 10^{-11}$
$SO_{(g)}$	—	$0{,}18142 \cdot 10^{-16}$	$0{,}11878 \cdot 10^{-12}$	$0{,}13005 \cdot 10^{-9}$	$0{,}65985 \cdot 10^{-8}$
$SO_{2(g)}$	$0{,}4091 \cdot 10^{-7}$	$0{,}22717 \cdot 10^{-6}$	$0{,}2665 \cdot 10^{-5}$	$0{,}16085 \cdot 10^{-4}$	$0{,}34433 \cdot 10^{-4}$
$CO_{(g)}$	$0{,}2808 \cdot 10^{-10}$	$0{,}55421 \cdot 10^{-9}$	$0{,}45206 \cdot 10^{-7}$	$0{,}32526 \cdot 10^{-5}$	$0{,}41375 \cdot 10^{-4}$
$CO_{2(g)}$	$0{,}40068 \cdot 10^{-2}$	$0{,}40064 \cdot 10^{-2}$	$0{,}40013 \cdot 10^{-2}$	$0{,}3972 \cdot 10^{-2}$	$0{,}39352 \cdot 10^{-2}$
$COS_{(g)}$	$0{,}8179 \cdot 10^{-7}$	$0{,}45377 \cdot 10^{-6}$	$0{,}52818 \cdot 10^{-5}$	$0{,}28826 \cdot 10^{-4}$	$0{,}27416 \cdot 10^{-4}$
$CS_{2(g)}$	$0{,}35284 \cdot 10^{-12}$	$0{,}10859 \cdot 10^{-10}$	$0{,}14948 \cdot 10^{-8}$	$0{,}45326 \cdot 10^{-7}$	$0{,}4107 \cdot 10^{-7}$
$N_{2(g)}$	0,99572	0,9957	0,99564	0,99503	0,995

S_{liq} — pentru domeniul de temperaturi 150–445°C; $S_{(g)}$ — pentru temperaturi peste 450°C.

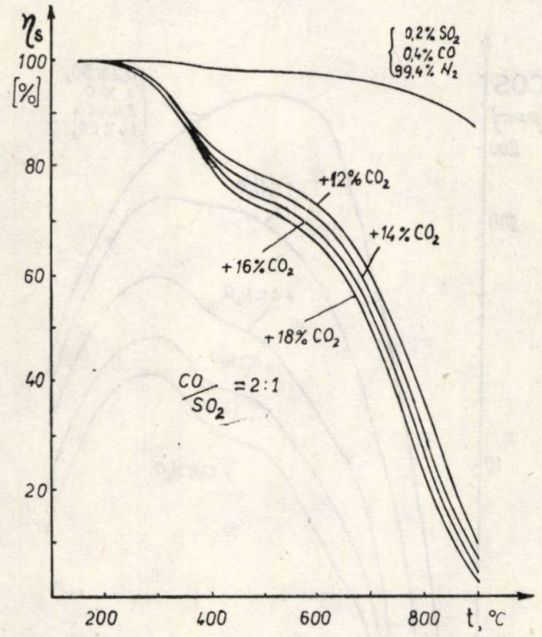


Fig. 4. Variația gradului de transformare a SO_2 în sulf elementar η_s cu temperatura, pentru diferite concentrații ale CO_2 în gazele inițiale, comparativ cu gazul amestecului de reacție fără CO_2.

a) 0,2% SO_2 + 0,4% CO + 99,4% N_2;
b) 0,2% SO_2 + 0,4% CO + 14% CO_2 + 85,4% N_2;
c) 0,2% SO_2 + 4,36% CO + 14% CO_2 + 2% O_2 + + 79,44% N_2.

Ultima compoziție reprezintă cazul unui sistem de reacție cu deficit de monoxid de carbon, față de cantitatea stoichiometrică corespunzătoare reacțiilor (I) și (XIII). Rezultatele pentru acest caz (*c*) dovedesc că reacția monoxidului de carbon cu oxigen este favorizată din punct de vedere termodinamic reacțiilor (I), (IV) și (VI) oxigenul consumîndu-se integral în domeniul de temperaturi considerat.

Influența conținutului de oxigen, în limitele 1–2%, asupra gradului de transformare a dioxidului de sulf în sulf elementar, la diverse temperaturi, comparativ cu sistemele de reacție (*a*), (*b*) și (*c*), este prezentată în figura 5. Influența este asemănătoare cu cea datorată prezenței dioxidului de carbon în sistem (fig. 4). Gradul de transformare în sulf elementar scade apreciabil cu creșterea temperaturii și creșterea conținutului de oxigen. Pentru sistemul de reacție ce conține 0,2% SO_2 + 2,4% CO + 1% O_2 + 14% CO_2 + 82,4% N_2, se obțin grade de transformare în sulf elementar identice cu cele obținute pentru sistemul de reacție care conține 0,2% SO_2 + 0,4% CO + + 16% CO_2 + 83,4% N_2, ceea ce ar indica faptul că prezența în gaze a unui procent de oxigen este echivalentă cu creșterea conținutului de dioxid de carbon cu două procente.

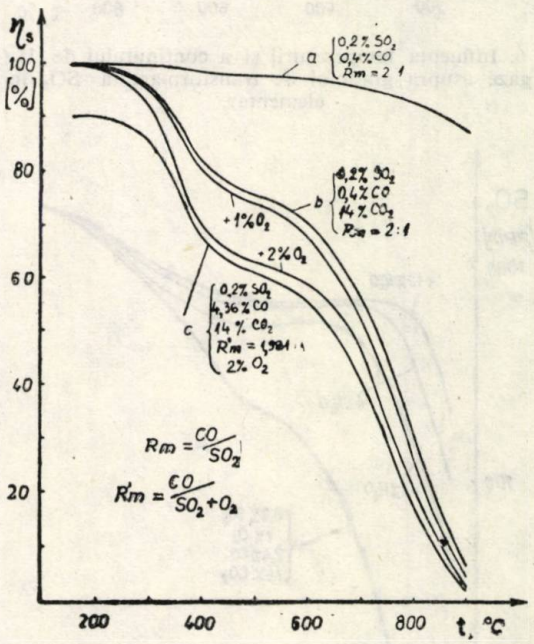


Fig. 5. Variația gradului de transformare a SO_2 în sulf elementar, η_s, cu temperatura, pentru concentrații ale oxigenului de 1 și 2% vol, în gazele inițiale, comparativ cu amestecurile de reacție:
a) fără CO_2 și O_2; *b)* cu 14% vol. CO_2; *c)* cu 14% CO_2 și 2% vol. O_2, dar în deficit de CO

Influenţa prezenţei apei în amestecul iniţial de reacţie

Apa prezentă în sistemul iniţial de reacţie poate favoriza formarea hidrogenului şi a hidrogenului sulfurat. Hidrogenul sulfurat rezultat din reacţia dioxid de sulf—hidrogen (III) sau oxisulfură de carbon—apă (XIV) este un compus toxic a cărui prezenţă în gaze este, evident, nedorită.

Efectul prezenţei apei s-a urmărit efectuînd calcule pentru amestecuri de reacţie de compoziţie 0,2% SO_2, 1% O_2, 2,4% CO, 14% CO_2, apă în stare de vapori (1, 4, 8 şi 12%) şi azot ca agent de diluare. Influenţa conţinutului de vapori de apă asupra gradului de transformare a dioxidului de sulf în sulf elementar în intervalul de temperaturi 150—

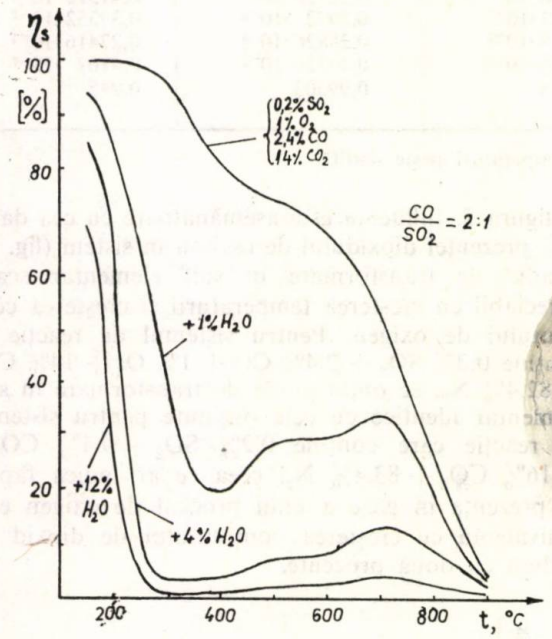


Fig. 6. Influenţa temperaturii şi a conţinutului de $H_2O_{vap.}$ din gaze asupra gradului de transformare a SO_2 în sulf elementar.

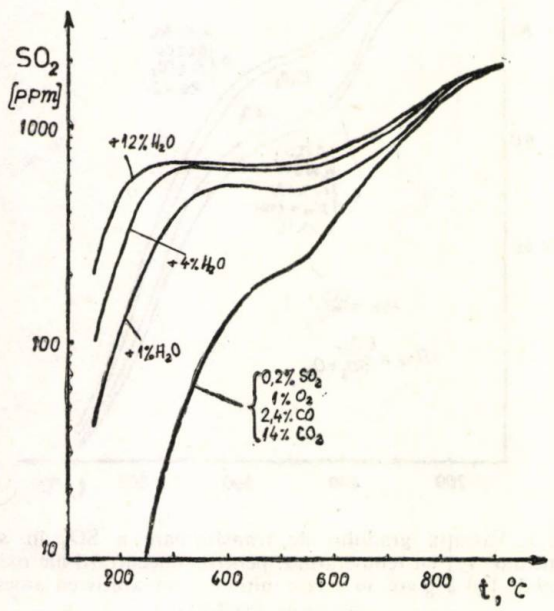


Fig. 7. Variaţia concentraţiei SO_2 la echilibru, cu temperatura, pentru diferite concentraţii ale $H_2O_{vap.}$ în gazele reactante.

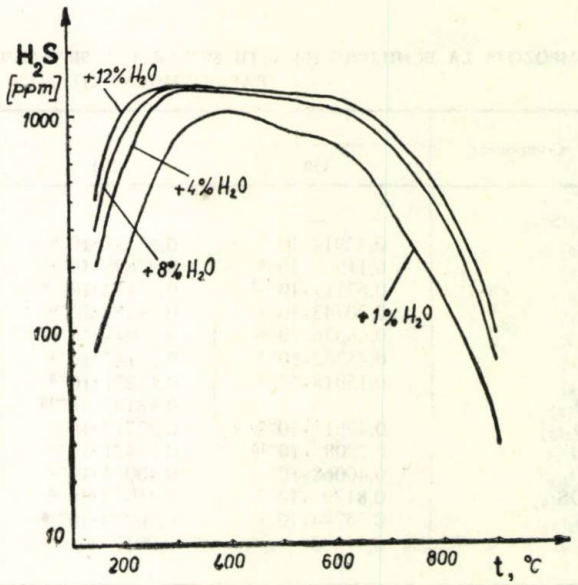


Fig. 8. Variaţia concentraţiei H_2S la echilibru, cu temperatura, pentru diferite concentraţii ale $H_2O_{vap.}$ în gazele reactante.

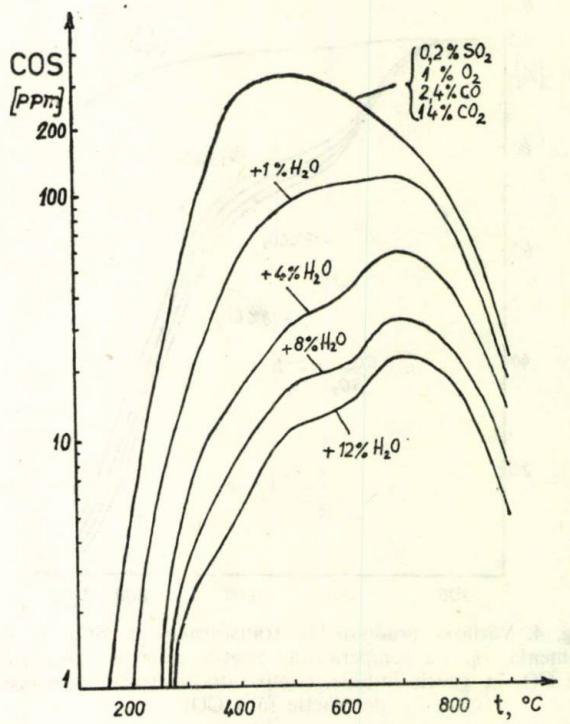


Fig. 9. Variaţia concentraţiei COS la echilibru, cu temperatura, pentru diferite concentraţii ale $H_2O_{vap.}$ în gazele reactante.

900°C este prezentat în figurile 6—9. Se observă că prezenţa apei în gazele reactante iniţiale determină micşorarea apreciabilă a gradului de transformare a dioxidului de sulf în sulf elementar, favorizînd totodată formarea hidrogenului sulfurat a oxisulfurii de carbon.

Influenţa monoxidului de azot conţinut în sistemul de reacţie

În urma procesului de ardere a combustibililor fosili, alături de dioxidul de sulf rezultă cantităţi apreciabile de oxizi de azot [19—20], constituind

împreună cauza ploilor acide. Posibilitatea reducerii conținutului de NO sau NO și SO_2 din gazele de ardere prin reducere cu oxid de carbon a fost prezentată în literatură [15, 21—23]. Reducerea oxidului de azot cu oxid de carbon, decurge conform reacției: de azot cu oxid de carbon, decurge conform reacției:

$$NO + CO \longrightarrow CO_2 + 1/2\ N_2 \qquad (XV)$$

Au fost efectuate calcule privind compoziția la echilibru pentru următoarele sisteme de reacție: echilibru pentru următoarele sisteme de reacție:

a) 0,2% SO_2 + 0,06% NO + 2% O_2 + 4,46% CO + + 14% CO_2 + 79,28% N_2

b) 0,2% SO_2 + 0,06% NO + 2% O_2 + 4,386% CO + + 14% CO_2 + 79,372% N_2

Primul sistem conține oxid de carbon în cantitate stoichiometrică necesară pentru a reacționa cu SO_2, NO și O_2, iar al doilea sistem de reacție conține oxid de carbon în deficit față de necesarul stoichiometric. Din datele obținute privind echilibrul termodinamic, rezultă următoarele:

— prezența monoxidului de azot în sistemul de reacție ce conține suficient oxid de carbon nu micșorează gradul de transformare a dioxidului de sulf în sulf elementar cu mai mult de 0,1% față de sistemul fără NO;

— pentru domeniul de temperatură 150—900°C, reacția oxigenului cu oxidul de carbon este favorizată termodinamic față de reacția oxidului de carbon cu monoxidul de azot sau dioxidul de sulf;

— pentru același domeniu de temperatură, gradul de transformare a oxidului de azot este practic 100%, în ambele cazuri.

Concluzii

1. Calculul compoziției de echilibru al sistemului de reacție dioxid de sulf—oxid de carbon a fost efectuat pentru amestecuri conținînd 0,2% SO_2 și cantități variabile de oxid de carbon, diluate cu azot, în prezența dioxidului de carbon, oxigenului, apei, oxidului de azot.

2. Pentru sistemele SO_2—CO de compoziție menționate, gradul de transformare a dioxidului de sulf în sulf elementar este maxim pentru un raport molar $SO_2/CO = 2 : 1$. Abaterea, într-un sens sau altul, de la acest raport duce la micșorarea gradului de transformare în sulf elementar, respectiv, la mărirea conținutului în compuși toxici (SO_2 și COS).

3. Prezența dioxidului de carbon și a oxigenului micșorează gradul de transformare a dioxidului de sulf elementar și mărește conținutul de produse toxice în gaze.

4. Prezența vaporilor de apă în gazele reactante micșorează considerabil reducerea dioxidului de sulf la sulf elementar, datorită formării hidrogenului sulfurat, în cantități mari.

5. Existența în amestecul de reacție a NO nu modifică sensibil performanțele procesului, dacă oxidul de carbon este în cantitate stoichiometrică, conform reacțiilor (I) și (XV). Reacția de reducere a monoxidului de azot este favorizată termodinamic în raport cu reacția de reducere a dioxidului de sulf.

Bibliografie

1. SĂLCIANU, E., GEANĂ, D. și PINCOVSCHI, E., Rev. Chim. (București), **35**, nr. 3, 1984, p. 226.
2. WHITE, W. B., JOHNSON, S. M. și DANZIG, B., J. Chem. Phys., **28**, 1958, p. 751.
3. GEANĂ, D., Rev. Chim. (București) **29**, nr. 12, 1978, p. 1171.
4. GEANĂ, D., POPESCU, D., MIHAI, M. și ADOMNICĂ, L., Rev. Chim. (București), **36**, nr. 7, 1985, p. 708.
5. GEANĂ, D., SĂLCIANU, E. și PINCOVSCHI, E., Rev. Chim. (București), **33**, nr. 7, 1982, p. 619.
6. BARIN, I. și KNACKE, O., „Theormochemical Properties of Inorganic Substances", Springer-Verlag, Berlin, 1973.
7. BARIN, I., KNACKE, D. și KUBASCHEWSKI, O., „Thermochemical Properties of Inorganic Substances", Springer-Verlag, Berlin, 1977, (Supplement)
8. DORN, W. S., J. Chem. Phys., **32**, 1960, p. 1490.
9. ARIS, R., Arch. Rat. Mech. Anal., **19**, 1965, p. 81.
10. STEPANOV, N. F., ERLIKINA, M. E. și FILIPPOV, G. G., „Metode ale algebrei liniare în chimia fizică", Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1980.
11. GEANĂ, D., Rev. Roumaine Chim., **26**, 1981, p. 43.
12. LEPSOE, R., Ind. Eng. Chem. **30**, nr. 1, 1938, p. 92.
13. QUERIDO, R. și SHORT, W. L., Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., **12**, nr. 1, 1973, p. 10.
14. OKAY, C. V. și SHORT, W. L., Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop. **12**, nr. 3, 1973, p. 291.
15. QUINLAN, C. W., OKAY, C. V. și KITTRELL, J. R., Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop., **12**, nr. 3, 1973, p. 359.
16. SOOD, A. și KITTRELL, J. R., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., **13**, nr. 3, 1974. p. 180.
17. * * * Janaf-Thermochemical Tables-second edition-NSRDS-NBS **37**, iun. 1971.
18. MINASEAN, V. T. și NALBANDEAN, A. B., Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R. **218**, nr. 2, 1974, p. 393.
19. * * * Sulphur, nr. 169, 1983, p. 32.
20. LOIS, R. E., Chem. Eng. News, 14 sept., 1981, p. 20.
21. BAKER, R. A. și DOERR, R.C., Ind.Eng. Chem., Process Des. Develop. **4**, nr. 2, 1965, p. 188.
22. RYASON, P. T. și HARKINS, J., J. Air Pollut. Contr. Ass. **17**, nr. 12, 1967, p. 796.
23. CHIEN, M. W., PEARSON, I. M. și NOBE, K., Ind. Eng. Chem, Prod. Res. Develop., **14**, nr. 2, 1975, p. 131.

Intrat în redacție: 21. VII. 1986.

GHEORGHE PÂRLEA
MARIA PÂRLEA

Studiul puterii de decolorare a unor pămînturi adsorbante

C.Z.: 66. 067. 75 : 661. 183. 45

Se prezintă studiul puterii de decolorare a unor pămînturi adsorbante de tip bentonitic. Utilizîndu-se soluţii apoase de albastru metilen şi bentonite de diferite provenienţe, s-a stabilit că procesul de adsorbţie este descris bine, atît de o ecuaţie de adsorbţie Dubinin, cît şi de o ecuaţie Langmuir. S-au calculat unii parametri caracteristici adsorbţiei, cum sînt: energia de adsorbţie, cantitatea maximă de substanţă adsorbită şi suprafaţa de adsorbţie, corespunzătoare unui gram de adsorbant. Datele experimentale şi parametrii calculaţi arată că puterea de decolorare, deci de adsorbţie, diferă de la o bentonită la alta.

This paper presents the study of the bleaching ability of some bentonitic sorbing earths. Using aqueous solutions of methylene blue and bentonites from different sources, we found that the system is adequately described by a Dubinin adsorption equation and by a Langmuir equation. Several adsorption parameters were calculated, as for instance: the adsorption energy, the maximum quantity of adsorbed substance and the adsorption surface corresponding to one gram of adsorber. The experimental data and the calculated parameters show that the bleaching capability differs from one type of bentonite to the other.

Была изучена способность обесцвечивания некоторых активных земель бентонитового типа. Используя водные растворы метиленового голубого и бентониты различного происхождения, было найдено, что процесс адсорбции хорошо описывается как уравнением адсорбции Дубинина, так и уравнением Ленгмюра. Были рассчитаны некоторые характерные для адсорбции параметры, такие как энергия адсорбции, максимальное адсорбируемое количество вещества и поверхность адсорбции, соответствующая одному грамму адсорбанта Экспериментальные данные и расчетные параметры показывают, что способность обесцвечивания, значит адсорбции, отличается у различных бентонитов.

Utilizarea pămînturilor adsorbante, de tip bentonitic, în diverse procese de adsorbţie prezintă un interes deosebit, atît din punct de vedere teoretic, cît, mai ales, practic [1].

Proprietăţile caracteristice sistemelor adsorbant—adsorbit depind, în cea mai mare parte, de natura sistemului. Cunoaşterea acestor proprietăţi permite folosirea pămînturilor în procese tehnologice importante, cum ar fi cele de purificare, de separare, de decolorare, care au la bază adsorbţia din soluţii apoase.

La studiile de adsorbţie din soluţii apoase pe substanţe solide, în general, se utilizează ecuaţia Freundlich [2—5], de forma:

$$A = \alpha C_e^{1/n} \tag{1}$$

sau logaritmică:

$$\ln A = \ln \alpha + 1/n \ln C_e \tag{2}$$

în care:

A este cantitatea de substanţă adsorbită de către un gram de adsorbant, moli·g^{-1} sau g·g^{-1};
C_e — concentraţia de echilibru, moli·l^{-1} sau g·l^{-1};
α, n — constante caracteristice sistemului.

Constantele α şi n din relaţiile (1) şi (2) sînt folosite pentru unele sisteme, în corelaţie cu proprietăţi cunoscute ale acestora. Ecuaţia Freundlich nu oferă semnificaţia acestor constante legată de fenomenul de adsorbţie, iar utilizarea ei este limitată, în cele mai multe cazuri, la un domeniu relativ restrîns de concentraţie.

Utilizînd, însă, o ecuaţie de tip Dubinin [6] de forma:

$$A = A_{max} \exp - (B/E)^x \tag{3}$$

sau logaritmică:

$$\ln A = \ln A_{max}' - (B/E)^x \tag{4}$$

Dr. ing. GHEORGHE PÂRLEA şi dr. ing. MARIA PÂRLEA, Institutul Politehnic — Timişoara. Facultatea de Tehnologie Chimică.

în care:

A este cantitatea de substanță adsorbită de către un gram adsorbant, moli·g^{-1} sau g·g^{-1};
A_{max} — cantitatea maximă de substanță care ar putea fi absorbită de către un gram de adsorbant, moli·g^{-1} sau g·g^{-1};
B — mărime ce reprezintă scăderea energiei libere în procesul de adsorbție;
E — parametru ce caracterizează energia de adsorbție, kJ·mol^{-1};
x — număr întreg 1, 2, 3,

se pot calcula caracteristicile adsorbției, într-un domeniu mai larg de concentrații ale adsorbitului pe diferiți adsorbanți, ale căror semnificații sînt bine determinate. Astfel, în cazul adsorbției din soluții, dacă se înlocuiește mărimea B cu expresia [7]:

$$B = RT \ln C_s/C_e \quad (5)$$

unde:

C_s este concentrația de saturație a substanței care se adsoarbe, moli·l^{-1} sau g·l^{-1};
C_e — concentrația de echilibru a substanței care se adsoarbe, moli·l^{-1} sau g·l^{-1};
R — constanta generală a gazelor, J moli^{-1}·K^{-1};
T — temperatura absolută, K,

și se introduce în relația (4), se obține:

$$\ln A = \ln A_{max} - (RT/E \ln C_s/C_e)^x. \quad (6)$$

În cazul în care nu se cunoaște concentrația de saturație C_s a adsorbitului și se consideră $x = 1$, prin gruparea termenilor rezultă:

$$\ln A = \ln A_{max}/C_s^{RT/E} + RT/E \ln C_e \quad (7)$$

Se observă că ecuația (7) este asemănătoare cu ecuația (2) cu specificația că valoarea și semnificația constantelor α și n sînt mai bine conturate, și anume: $\alpha \equiv A_{max}/C_s^{RT/E}$, respectiv $\frac{1}{n} \equiv RT/E$.

Din dependența ln A de ln C_e se evaluează mărimea E.

Dacă se consideră că substanța adsorbită umple complet spațiul de adsorbție și că adsorbția are loc în strat monomolecular [8], se poate aplica ecuația Langmuir sub forma:

$$C_e/A = 1/K \cdot A_{max} + C_e/A_{max} \quad (8)$$

unde K este constantă de echilibru.

Reprezentînd grafic C_e/A în funcție de C_e, din panta dreptei se calculează valoarea lui A_{max} și din ordonata la origine constanta K.

Prin intermediul lui A_{max} se calculează suprafața de adsorbție a unui gram de adsorbant cu relația [8]:

$$S = A_{max} N_A \omega/M \quad (9)$$

în care:

S este suprafața de adsorbție, m^2·g^{-1};
M — masa molară a substanței adsorbite;
N_A — numărul lui Avogadro;
ω — suprafața unei molecule de adsorbit, m^2.

Plecînd de la considerentele enunțate, autorii și-au propus un studiu privind puterea de decolorare, deci de adsorbție, a unor pămînturi adsorbante de tip bentonitic. În lucrări anterioare [9, 10] au fost prezentate rezultatele obținute la adsorbția pe pămînt adsorbant Sondafin (indigen). În această lucrare se relevă studiile referitoare la puterea de decolorare a pămînturilor bentonitice indigene (G.S. și MF).

Partea experimentală

Determinările experimentale s-au efectuat în soluții apoase de albastru de metilen, folosind volume de cîte 50 ml, de concentrații cuprinse între 200 și 400 mg·l^{-1} și 0,1 pînă la 0,5 g pămînt adsorbant cu diametrul particulelor cuprinse între 0,1 și 1 mm. Pămîntul a fost tratat în prealabil cu acid clorhidric concentrat, la fierbere, timp de trei ore, după care s-a spălat pînă la îndepărtarea totală a acidului (control cu $AgNO_3$) și s-a uscat la 120°C.

Probele au fost agitate 2—4 ore la temperatura de 20°C, pînă la stabilirea echilibrului de adsorbție. Concentrațiile de echilibru, C_e, au fost determinate spectrofotometric, la lungimea de undă $\lambda = 670$ nm, cu un aparat VSU-2P cu etalonare prealabilă.

Cantitatea de substanță adsorbită s-a calculat cu relația:

$$A = (C_0 - C_e)\, V/1000 \cdot m \quad (10)$$

unde:

A este cantitatea de substanță adsorbită, mg·g^{-1};
C_0 — concentrația inițială a soluției, mg·l^{-1};
C_e — concentrația de echilibru, mg·l^{-1};
V — volumul soluției de lucru, ml;
m — cantitatea de pămînt adsorbant, g.

Rezultate și discuții

Rezultatele experimentale sînt ilustrate în figura 1. Se constată că bentonita GS adsoarbe o cantitate mai mare de colorant decît cea MF, corespunzătoare aceleiași concentrații de echilibru. De asemenea, cantitatea maximă, A_{max}, de substanță care ar putea fi adsorbită este mai mare la bentonita GS decît la cea MF. Dacă se ia în considerare mersul asimptotic al curbelor din figura 1, rezultă că această valoare este aproximativ de 98 mg . g^{-1} la bentonita de GS, respectiv de 76 mg·g^{-1} pentru cea MF.

Reprezentînd grafic lg A în funcție de lg C_e (relația 7), se obțin dreptele din figura 2. Datorită faptului că punctele experimentale se situează pe dreaptă (coeficientul de corelație $r = 0{,}999$) în cazul ambilor adsorbanți, înseamnă că fenomenul de adsorbție este descris bine de către o ecuație de tip Dubinin în care $x = 1$. Din panta dreptelor obținute s-a calculat parametrul E. Valoarea acestuia este trecută în tabelul 1. Parametrul energetic E nu caracterizează energia de interacțiune a substanței colorante cu adsorbantul, ci diferența de energie de interacțiune a ambilor componenți ai soluției cu adsorbantul. Cu toate acestea, se vede că energia de adsorbție corespunzătoare bentonitei GS este mai mare decît

cea corespunzătoare bentonitei MF, ceea ce înseamnă că adsorbția are loc mai ușor pe prima decît pe cea de-a doua; același lucru se remarcă și din curbele de adsorbție din figura 1.

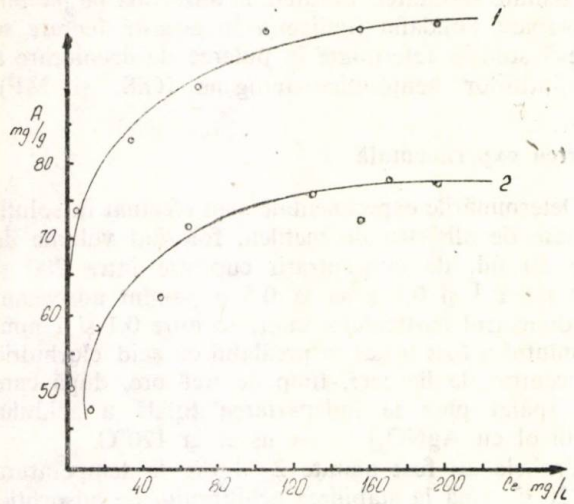


Fig. 1. Dependența cantității de substanță adsorbită de către un gram de adsorbant de concentrația de echilibru: *1* – bentonită GS; *2* – bentonită MF.

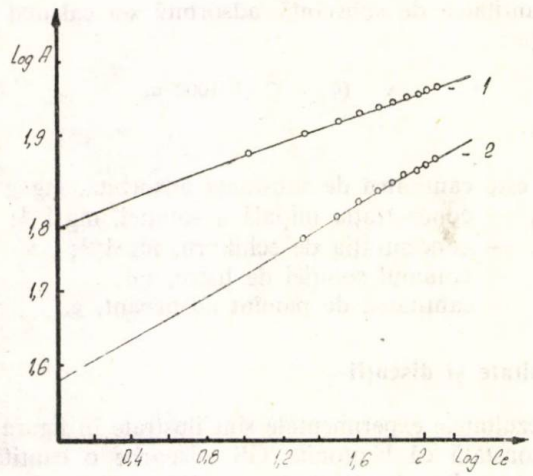


Fig. 2. Dependența lg A de lg C_e: *1* – bentonită GS; *2* – bentonită MF.

Reprezentînd grafic raportul C_e/A în funcție de C_e (relația 8), se obțin dreptele din figura 3 (coeficientul de corelație $r = 0{,}998$), ceea ce înseamnă că procesul de adsorbție este descris și de către ecuația de tip Langmuir. Din panta dreptelor se calculează A_{max}; valorile obținute sînt redate în tabelul 1. Ele sînt apropiate de cele rezultate din figura 1, adică mai mari pentru bentonita GS decît pentru cea MF.

Admițînd că suprafața unei molecule de albastru de metilen este cuprinsă între $(0{,}9-1{,}1)\ 10^{-18}$ m² [11, 1], s-a calculat suprafața de adsorbție corespunzătoare unui gram de pămînt adsorbant, cu relația (9). Valorile obținute sînt prezentate în tabelul 1.

Suprafețele astfel calculate pot fi luate în considerare numai ca valori aproximative, orientative, deoarece suprafața moleculei de albastru de metilen diferă de la un adsorbant la altul în cazul adsorbției pe aluminosilicați [12]. Cu toate acestea, ținînd cont că suprafața de adsorbție s-a calculat utilizînd A_{max} și că s-a admis aceeași dimensiune pentru suprafața

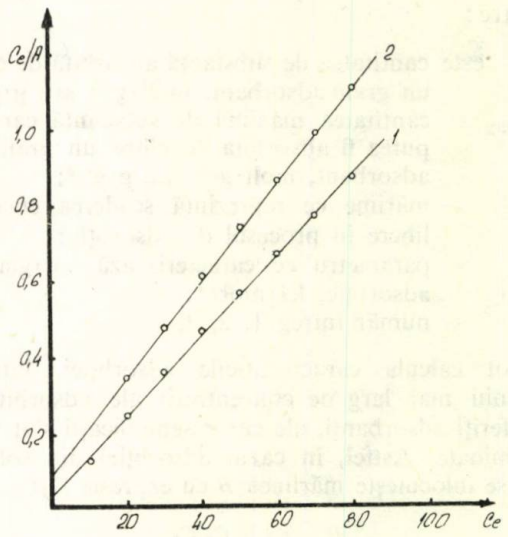


Fig. 3. Dependența raportului C_e/A de concentrația de echilibru C_e: *1* – bentonită GS; *2* – bentonită MF.

Tabelul 1

VALORILE CANTITĂȚII MAXIME DE SUBSTANȚĂ CARE AR PUTEA FI ADSORBITĂ, ALE PARAMETRULUI ENERGETIC E ȘI ALE SUPRAFEȚEI DE ADSORBȚIE, PENTRU BENTONITĂ GS ȘI MF

Adsorbant	Parametri			
	E, kJ·mol⁻¹	A_{max} mg·g⁻¹		S m²·g⁻¹
		după graficul fig. 1	după rel. (8)	
Bentonită GS	24 840	98	96,4	180
Bentonită MF	16 650	76	79,7	150

unei molecule de albastru de metilen pe cei doi adsorbanți, se remarcă o diferență de aproximativ 30 $m^2 \cdot g^{-1}$ în favoarea bentonitei GS, ceea ce este în deplină concordanță și cu celelalte mărimi.

Concluzii

Pe baza datelor experimentale obținute la adsorbția albastrului de metilen, din soluții apoase, pe pămînturi adsorbante de tip bentonitic de proveniență indigenă s-a constatat în ambele cazuri că procesul de adsorbție este descris de către o ecuație de adsorbție de tip Dubinin. S-a calculat parametrul energetic E ce caracterizează energia de adsorbție. Folosind în același timp și o ecuație de tip Langmuir, s-a calculat cantitatea maximă de substanță ce ar putea fi adsorbită. Valorile lui A_{max} sînt apropiate de cele obținute din graficul $A = f(C_e)$. Cu valorile lui A_{max} s-a calculat suprafața de adsorbție S, corespunzătoare unui gram de adsorbant, constatîndu-se diferențe între suprafețe, valori mai mari avînd bentonita GS.

Toate mărimile determinate experimental sau calculate arată că puterea de decolorare a bentonitei GS este mai mare decît a aceleia MF, ceea ce înseamnă că pentru același adsorbit caracteristicile adsorbante ale bentonitei GS sînt mai bune comparativ cu cele ale bentonitei MF.

Bibliografie

1. KELTEV, N. V.,,Osnovî adsorbtionnoi tehniki", Izd. Khimia, Moskova, 1984 nr. 50, p. 12.
2. RODZILLER, S. D., KOMUNAR, G. M., KARIMOVA, A. M. şi IANBULATOVA, F. Metodî fiz.-khim. ocistki promişl. stocin, vod. M, 1981, p. 104
3. ABE, I., HAYASHI, K., KITAGAWA, M. şi HIRASHIMA, T. Sci. Ind. 57, nr. 2, 1983, p. 63. Ref. Zhur, 19 B 1742, 1983.
4. ABE, I., HAYASHI, K. şi KITAGAWA. M. Carbon, 21, nr. 3, 1983, p. 184. Ref. Zhur 23 B, 1951, 1983.
5. LATIU, E., MIHAI, F. şi CICOARE, L. Studii şi cercetări St. Chimice, VII, nr. 1—2, 1960 p. 179.
6. DUBININ, M. M. ,şi ASTAHOV, V. A., Izv. Ak. Nauk. S.S.S.R. Ser. Khim., 1, 1971, p. 5.
7. STADNIK, A. M. şi ELTEKOV, I. A. Zhur. Prikl. Khim., 48, nr. 1 1975, p. 186.
8. KOGANOVSKI, A. M. LEVCENKO, T. M. şi KIRICENKO, V. A. ,,Adsorbţia rastvorennih vescestv", Naukova Domka, Kiev, 1977, p. 60.
9. PÂRLEA, G. şi PÂRLEA, M. Bul. St. Tehn, I.P. Timişoara, Ser. Chim. 26, (40), nr. 2, 1981, p. 63.
10. PÂRLEA, G. Rev. Chim. (Bucureşti) 35, nr. 2, 1984, p. 139.
11. BEREZKINA, I. F., SARAHOV, A. I. şi DUBININ, M. M. Zhur Fiz. Khim. 4 nr. 5, 1970, p. 1237.
12. POSKUS, D. P. şi KAZLAUSKAS, R. M. Koloid. Zhur. 27, nr. 5, 1965, p. 738.

Intrat în redacţie: 19. II. 1986

recenzii

*** * * Site moleculare zeolitice.** (coordonator) M. Cruceanu Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1986, 461 pag.

Lucrarea recenzată, prima de acest fel în limba română prezintă, prioritar, aportul cercetătorilor în domeniul sitelor moleculare zeolitice de la Institutul Politehnic „Gheorghe Asachi"-Iaşi, Facultatea de Tehnologie Chimică şi de la Institutul de Cercetare şi Inginerie Tehnologică pentru Petrochimie şi Rafinării — Ploieşti.

Lucrarea este structurată în opt capitole, la sfîrşitul fiecărui capitol prezentîndu-se o amplă bibliografie.

În primul capitol, introductiv, se discută despre zeoliţii naturali şi zeoliţii sintetici, origine şi răspîndire, proprietăţile fizico-chimice şi utilizările acestora cu referiri la ţara noastră; se tratează bazele fizico-chimice ale procesului de cristalizare a zeoliţilor sintetici, sinteze de zeoliţi şi aspectele tehnologice legate de fabricaţia acestora, inclusiv din materii prime neconvenţionale.

Al doilea capitol se ocupă de structura sitelor moleculare zeolitice, respectiv, de topologia reţelelor zeolitice şi de clasificarea structurală a zeoliţilor.

Proprietăţile sitelor moleculare zeolitice sînt tratate în al treilea capitol al lucrării, unde se descriu stabilitatea zeoliţilor, cîmpul electrostatic şi proprietăţile electrice ale zeoliţilor şi ale grupelor hidroxilice de suprafaţă.

Următoarele capitole se ocupă de utilizările sitelor moleculare în diversele ramuri ale chimiei. Astfel, capitolul al patrulea este dedicat aplicaţiilor sitelor moleculare în procesele de adsorbţie. După prezentarea aspectelor teoretice în adsorbţia pe zeoliţi, sînt descrise utilizarea acestora în procesele de adsorbţie — uscarea şi purificarea gazelor, uscarea şi purificarea lichidelor, separarea parafinelor şi aplicaţii în prelucrarea petrolului şi petrochimie.

Un spaţiu substanţial este ocupat de capitolul al cincilea, care se referă la utilizarea zeoliţilor în cataliza heterogenă, domeniu în care acestea şi-au găsit un larg domeniu de aplicare, cum ar fi reacţiile de izomerizare, deshidratare, cracare, alchilare, disproporţionare şi transalchilare, hidrogenare, hidrocracare, de transformare a compuşilor oxigenaţi în hidrocarburi etc. Sînt descrişi catalizatori zeolitici cu complecşi ai metalelor tranziţionale, în care aceştia formează matricea (suportul) sau sînt componenţi ai catalizatorilor eterogeni. În ultimii ani, catalizatorii zeolitici şi-au găsit aplicaţii şi în chimia anorganică.

Subiectul celui de-al şaselea capitol îl constituie utilizarea sitelor moleculare zeolitice în procesul de schimb izotopic. Prin schimbul ionic, se modifică caracteristicile zeoliţilor naturali şi sintetici, respectiv, dimensiunile porilor de acces în canalele mono-, di-, şi tridimensionale.

În acest capitol, se descrie teoria schimbului de ioni pe site moleculare zeolitice, echilibrele de schimb de ioni pe zeoliţi în mediu apos şi aplicaţiile sitelor moleculare în procedeele de schimb.

Al şaptelea capitol prezintă utilizarea sitelor moleculare în chimia analitică, mai ales ca faze staţionare în cromatografie, la separarea izomerilor hidrogenului şi la separarea unor gaze, hidrocarburi etc.

În ultimul capitol, al optelea, se fac aprecieri privitoare la perspectivele utilizării sitelor moleculare în unele domenii ale chimiei, unde alte tehnici convenţionale nu se pot aplica, ca de exemplu la protejarea prin încapsulare a unor componenţi sau a unor reactivi chimici, care sînt eliberaţi progresiv în momentul utilizării, la stocarea unor gaze, la polimerizarea matriceală, la condiţionarea detergenţilor în locul tripolifosfatului de sodiu, energointensiv, unde îl poate substitui în proporţie de 20—50%, la obţinerea hidrogenului de apă, în agricultură etc.

Lucrarea conţine numeroase anexe şi un index selectiv.

Prin tematică şi mod de abordare, volumul se adresează cercetătorilor, proiectanţilor şi specialiştilor din producţie şi studenţilor de la facultăţile de chimie, care vin în contact cu obţinerea sau aplicaţiile sitelor moleculare zeolitice.

C. A. COCIAŞU

ION DOCA
NICOLAE LUCA
DAN BRAŞOVEANU
MIHAELA MOCIOI
LAURENŢIU FILIPESCU

Rezistenţa mecanică a îngrăşămintelor granulate

III. Nitrocalcarul

C.Z.: 631.842

Rezistenţa mecanică la compresiune a granulelor de nitrocalcar este substanţial îmbunătăţită de aditivii care conţin P_2O_5 şi SO_4^{2-}. Datele obţinute în urma unui experiment industrial au arătat că mărirea rezistenţei granulelor este semnificativă la o concentraţie de 2% P_2O_5 şi 1% SO_4^{2-}, atunci cînd aditivii sînt introduşi în topitura supusă granulării ca fosfat diamoniacal şi, respectiv, sulfat de amoniu. Efectul acestor aditivi este determinat de structura agregatelor cristaline din granula nitrocalcarului.

The crushing strenght of the calcium ammonium nitrate prills is highly improved by additives containing P_2O_5 and SO_4^{2-} ions. The data of an industrial experiment have shown that an important hardening of the prills is achieved at 2% P_2O_5 and 1% SO_4^{2-} concentration, if the additives are introduced in the melt as diammonium phosphate and ammonium sulphate, respectively. The effect of these additives is determined by the structure of the crystalline aggregates from the nitrocalcar grain.

Механическая прочность на сжатие гранул нитрата кальция и аммония значительно улучшается введением добавок, содержащих P_2O_5 и SO_4^{2-}. Полученные при промышленном экспериментировании данные показали, что увеличение механической прочности существенно при концентрации 2% P_2O_5 и 1% SO_4^{2-}, тогда когда добавки вводятся в подвергаемый гранулированию расплав, в виде диаммониевого фосфата и, соответственно, сернокислого аммония. Эффект этих добавок определяется структурой кристаллических агрегатов в грануле нитрата кальция и аммония.

Nitrocalcarul granulat în aer dintr-un amestec omogen de azotat de amoniu topit şi dolomită (calcar) fin divizată are caracteristici granulometrice similare cu cele ale azotatului de amoniu granulat. Granula prezintă un gol central de contracţie şi un canal de legătură al golului central cu suprafaţa exterioară, iar porozitatea şi distribuţia porilor depind de proprietăţile fizice ale amestecului supus granulării (umiditatea, volumul gazelor dizolvate sau rezultate în urma descompunerii termice a azotatului de amoniu, omogenitatea amestecului etc.). Cu toate acestea, rezistenţa mecanică a nitrocalcarului granulat este net superioară celei a azotatului de amoniu. În principiu, creşterea rezistenţei mecanice este atribuită efectului nucleativ al particulelor de dolomită (calcar) dispersate în masa azotatului de amoniu [1].

Deşi superior azotatului de amoniu din punctul de vedere al rezistenţei mecanice a granulelor, nitrocalcarul prezintă tendinţă ridicată de aglomerare (datorită formării azotatului de calciu în urma reacţiei carbonatului de calciu cu azotatul de amoniu) şi o slabă capacitate de conservare a proprietăţilor în cursul depozitării. Din această cauză, granulele de nitrocalcar se pudrează cu agenţi inerţi.

În această lucrare, s-a urmărit, în cadrul unui experiment industrial, efectul adaosurilor de condiţionare solubile în topitura de azotat de amoniu asupra rezistenţei granulelor şi asupra capacităţii de aglomerare a produsului granular.

Partea experimentală

Perlarea nitrocalcarului a fost efectuată într-o instalaţie industrială cu o capacitate de 300 t/zi, materiile prime fiind soluţia de azotat de amoniu rezultată la conversia azotatului de calciu şi dolomita fin măcinată.

Aditivii solubili în topitura de azotat de amoniu (fosfatul de uree, sulfatul de amoniu şi fosfatul diamoniacal) au fost dozaţi în proporţiile prestabilite pe banda de transport a returului rezultat la sortarea produsului finit.

Probele au fost culese la baza turnului de granulare, înainte şi după operaţia de pudrare. Întrucît nu s-a putut realiza un regim continuu stabil la o concentraţie dată de adaos, probele culese la intervale regulate de timp, în regimul tranzitoriu de funcţi-

Ing. ION DOCA, Centrul de Cercetări pentru Îngrăşăminte Chimice—Craiova.
Fiz. NICOLAE LUCA, Institutul Politehnic—Bucureşti. Facultatea de Electronică.
Ing. DAN BRAŞOVEANU, ing. MIHAELA MOCIOI şi dr. ing. LAURENŢIU FILIPESCU, Institutul Politehnic—Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.

onare a instalației, au avut concentrații diferite în componenții utilizați ca adaosuri de condiționare. Astfel, s-a putut aprecia și efectul concentrației aditivilor asupra proprietăților nitrocalcarului.

Rezistența mecanică statică, exprimată prin forța de strivire a granulelor cu diametrul cunoscut, precum și capacitatea de aglomerare (testul Höchst) au fost determinate prin metodele standardizate cunoscute [1]. Rezultatele au fost analizate statistic [2]. Analizele chimice (H_2O, P_2O_5, SO_4^{2-} etc.) au fost efectuate prin metodele standardizate [3]. Microfotografiile granulelor (suprafața și secțiunea) au fost efectuate cu ajutorul unui microscop electronic cu baleiaj, Leitz REM 1600 T.

Rezultate experimentale

Rezultatele privind compoziția chimică, precum și cele referitoare la rezistența mecanică, respectiv, capacitatea de aglomerare, ca proprietăți determinate de natura adaosurilor, sînt prezentate în tabelul 1. Acest tabel centralizează numai datele semnificative din punctul de vedere urmărit și ilustrează efectul adaosurilor testate asupra proprietăților materialului granular.

Analiza statistică a datelor extinsă pe un număr dublu de probe a evidențiat cîteva observații specifice măsurătorilor efectuate pe materiale granulare (îngrășăminte):

— intervalul de încredere a datelor privind rezistența mecanică (indică faptul că rezistența oricărei granule se găsește cu o probabilitate de 95% în domeniul indicat) este foarte larg, reprezentînd ±10—20% din rezistența mecanică medie a granulei. Această particularitate este datorată unor factori necontrolabili, care acționează în faza de granulare (distribuția particulelor de dolomită și a returului în masa granulelor, conținutul de apă, reacția carbonaților cu azotatul de amoniu);

— rezistența mecanică la compresiune este independentă de dimensiunea granulelor. Măsurătorile efectuate pe granulele din fracțiunile 1—2 și, respectiv, 2—3 mm (tabelul 1) au arătat că, în 30% din cazuri, granulele din fracțiunea 2—3 mm au rezistența mecanică mai mare, în 20% din cazuri fracțiunea 1—2 mm conține granulele cu rezistența mecanică superioară, iar în 50% din cazuri, diferențierea este neconcludentă. Întrucît selecția granulelor a fost pur întîmplătoare, rezistența mecanică mai slabă a granulelor cu dimensiunea cea mai mare poate fi explicată numai de creșterea porozității și de acumularea fazei gazoase formate în urma reacției:

$$2NH_4NO_3 + CaCO_3(MgCO_3) \longrightarrow Ca(NO_3)_2\,[Mg(NO_3)_2] + 2NH_3 + CO_2 + H_2O \quad (1)$$

în golul interior al granulei, sau într-un număr mai mic de goluri intercristaline decît în cazul granulelor cu dimensiuni mai mici;

— efectul pudrării este semnificativ pentru toate mostrele preparate. Uneori, acest efect este echivalent cu cel al adaosurilor de condiționare folosite, adică, în lipsa pudrării granulelor, efectul favorabil al aditivilor este anulat. Explicația acestei comportări constă în faptul că pudratul împiedică adsorbția apei și, prin aceasta, limitează viteza reacției (1);

— ordinea mediilor rezistenței mecanice nu coincide cu ordinea valorilor reale, diferențele datorîndu-se erorilor de măsurare, selecției aleatorii a granulelor etc. Asigurarea statistică se realizează alegînd un prag de încredere (același ca pentru calculul intervalului de încredere a rezistenței măsurate, $P = 95\%$) și calculînd probabilitatea ca rezistență reală a probei F_{ri} să fie semnificativ diferită de cea a probei de referință F_{rr}, dacă determinările experimentale arată că media aritmetică a rezistenței probei a_{ri} este diferită de cea a probei de referință a_{rr}. Această probabilitate se calculează cu relația [4, 5]:

$$P = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_{Z=0}^{Z=x} [\exp(-Z^2/2)]\, dx \quad (2)$$

unde:

$$x = (a_{ri} - a_{rr}) / [b_{ri}^2/N_{ri} + b_{rr}^2/N_{rr}]^{1/2} \quad (3)$$

iar b_{ri}, b_{rr} și N_{ri} și N_{rr} sînt abaterile standard, respectiv, numărul de determinări experimentale efectuate pentru proba i și pentru proba de referință r. În tabelul 2, sînt date rezultatele acestui mod de comparare a rezistențelor probelor conținînd adaosurile de P_2O_5 și SO_4^{2-} cu cele de referință (nitrocalcar netratat, probele *1* și *2* din tabelul 1). În coloana *P* a tabelului 2, se indică probabilitatea ca rezistența mecanică a probei să fie semnificativ diferită de cea a probei de referință, iar în coloana „semnificativ", semnele (—) și (+) arată că rezistența probei este mai mică, respectiv, mai mare decît cea a probei de referință. Indicativul „O" a fost atribuit probelor care prezintă diferențe nesemnificative față de proba martor, din punctul de vedere al rezistenței mecanice. Compararea probelor a fost efectuată fără a lua în considerare efectul pudrării, subliniindu-se astfel rolul fiecărui aditiv în stabilizarea mecanică a granulelor de nitrocalcar (tabelele 1 și 2).

Datele din tabelele 1 și 2 evidențiază efectul fiecărei clase de aditivi asupra rezistenței mecanice a granulelor. Conform acestor date, rezultă că:

— toți aditivii conferă granulelor nepudrate o rezistență mecanică superioară, datorată schimbării structurii microcristaline a granulei (raportarea a fost efectuată la proba de referință *1*, tabelul 2);

— majoritatea aditivilor au o contribuție minoră la stabilizarea mecanică a granulelor pudrate, cu excepția fosfatului de uree (în condițiile reducerii umidității sub 0,5%) și a amestecurilor sulfat de amoniu—fosfat de amoniu;

— conținutul de apă, corelat cu concentrația aditivilor, joacă rolul esențial în stabilizarea mecanică a granulelor;

— prezența aditivilor ridică limita admisă a conținutului de apă în nitrocalcar pînă la 0,5%;

— probele conținînd sulfat de amoniu, fosfat de amoniu sau amestecuri fosfat de uree—fosfat de amoniu prezintă o tendință mai slabă de aglomerare decît probele de referință;

— amestecul $(NH_4)_2SO_4$—$(NH_4)_2HPO_4$ (2% P_2O_5 și 1,0% SO_4^{2-}) s-a dovedit a fi cel mai eficient, atît

din punctul de vedere al rezistenței mecanice a granulelor, cît și din punctul de vedere al capacității de aglomerare (proba *9*, tabelele 1 și 2).

Aditivii testați (sulfatul și fosfatul de amoniu sau polifosfații rezultați prin deshidratarea fosfatului de amoniu sau a fosfatului de uree) formează cu azotatul de amoniu soluții solide [1]. Caracterizarea acestor soluții prin metode clasice (chimice, termice, difractometrice) este dificilă, datorită prezenței carbonaților de calciu și magneziu, precum și a produșilor interacțiunii acestor combinații cu ceilalți componenți. Investigarea microfotografică a granulelor relevă cîteva aspecte noi privind rolul aditivilor în stabilizarea dimensională a granulelor.

Suprafața exterioară a granulei de nitrocalcar este brăzdată de fisuri de contracție, care pornesc de la canalul de comunicație al golului central cu exteriorul (fig. 1). Agregarea strînsă a edificiilor policristaline din granula de nitrocalcar (fig. 2) asigură însă o rezistență mecanică mai mare decît în cazul azotatului de amoniu [1]. În fractură (fig. 3), poate fi observată distribuția relativ uniformă a particulelor de dolomită în masa microcristalină a azotatului de amoniu, precum și existența porilor de dimensiuni medii, formați ca urmare a reacției (1). Pudrarea granulelor asigură protecția suprafeței, însă izolarea de mediul înconjurător este imperfectă (fig. 4). Adaosurile de fosfat de uree nu modifică structura suprafeței granulei (fig. 5), ceea ce explică tendința de aglomerare a probei (tabelul 1), însă determină reducerea volumului porilor de masă microcristalină (fig. 6), ceea ce explică creșterea rezistenței mecanice.

Amestecurile sulfat—fosfat de amoniu determină formarea unor noi combinații, care cristalizează la interfața agregatelor policristaline din granulă (fig. 7) și, uneori, chiar la suprafața granulei sub formă de cristale aciculare (fig. 8). Rezistența ridicată a granulelor este conferită de structura microcristalină a azotatului de amoniu, de împachetarea densă a agregatelor policristaline și de reducerea dimensiunilor și a ponderii porilor în totalul fracțiunii de goluri a granulei (fig. 9).

Amestecurile de fosfat de uree și fosfat de amoniu au dus la granule cu rezistență redusă, datorită cristalizării azotatului de amoniu sub formă de agregate dezordonate, poroase cu multe goluri intercristaline (fig. 10).

Avînd în vedere datele furnizate de tabelul 1 și figurile 1—10, se poate aprecia că între structura agregatelor policristaline din granulele de nitrocalcar și rezistența mecanică a acestora există o concordanță calitativă.

Tabelul 1

COMPOZIȚIA, REZISTENȚA MECANICĂ ȘI CAPACITATEA DE AGLOMERARE A NITROCALCARULUI CONDIȚIONAT

Nr. crt.	Adaosul	Compoziția chimică				Rezistența mecanică, kgf/granulă		Capacitatea de aglomerare exprimată ca rezistență la/ compresiune a brichetelor, kgf/brichetă	Obs.
		Ca^{2+} + Mg^{2+} exprimată sub formă de Ca^{2+}, %	P_2O_5 solubil în apă, %	SO_4^{2-}, %	H_2O, %	granule 1—2 mm	granule 2—3 mm		
1	Fără adaosuri	5,6	0,1	—	0,32	1,38 ± 0,17	1,63 ± 0,15	—	*N*
2	Fără adaosuri	7,0	0,1	—	0,34	3,48 ± 0,38	3,93 ± 0,47	9,05	*P*
3	$CO(NH_2)_2 \cdot H_3PO_4$	5,7	0,9	—	0,42	2,57 ± 0,40	2,15 ± 0,28	—	*N*
4	$CO(NH_2)_2 \cdot H_3PO_4$	5,6	0,4	—	0,57	4,40 ± 0,48	4,87 ± 0,52	9,4	*N*
5	$CO(NH_2)_2 \cdot H_3PO_4$	5,6	0,4	—	—	3,45 ± 0,32	2,99 ± 0,25	—	*P*
6	$CO(NH_2)_2 \cdot H_3PO_4$	6,0	0,4	—	—	3,78 ± 0,34	3,89 ± 0,43	—	*P*
7	$(NH_4)_2SO_4$	6,0	0,1	0,4	0,40	4,02 ± 0,42	3,72 ± 0,48	11,10	*N*
8	$(NH_4)_2SO_4$	6,0	0,1	0,8	0,46	3,60 ± 0,34	4,20 ± 0,45	1,35	*P*
9	$(NH_4)_2SO_4+(NH_4)_2HPO_4$	9,2	2,0	1,0	0,50	5,47 ± 0,47	7,17 ± 0,59	6,80	*N*
10	$(NH_4)_2SO_4+(NH_4)_2HPO_4$	9,2	2,2	0,8	0,70	3,59 ± 0,48	3,06 ± 0,29	—	*N*
11	$(NH_4)_2SO_4+(NH_4)_2HPO_4$	5,6	1,9	0,5	0,23	3,06 ± 0,38	4,27 ± 0,31	3,50	*N*
12	$CO(NH_2)_2 \cdot H_3PO_2+(NH_4)_2HPO_4$	7,1	0,9	—	0,30	1,78 ± 0,32	1,80 ± 0,22	4,20	*N*
13	$CO(NH_2)_2 \cdot H_3PO_4+(NH_4)_2HPO_4$	6,9	0,8	—	0,44	1,25 ± 0,33	0,93 ± 0,24	5,45	*N*
14	$CO(NH_2)_2 \cdot H_3PO_4+(NH_4)_2HPO_4$	7,0	0,4	—	0,60	3,33 ± 0,34	3,78 ± 0,43	—	*P**

P — pudrat; *N* — nepudrat; *P** — pudrat păstrat, în vrac.

Tabelul 2

COMPARAREA STATISTICĂ A PROBELOR DE NITROCALCAR CONDIȚIONAT

Nr. probei	Proba de referință 1				Proba de referință 2			
	fracțiunea 1—2 mm		fracțiunea 2—3 mm		fracțiunea 1—2 mm		fracțiunea 2—3 mm	
	P, %	Semnificativ	P, %	Semnificativ	P, %	Semnificativ	P, %	Semnificativ
1	0	0	0	0	99,99	—	99,99	—
2	99,99	+	99,99	+	0	0	0	0
3	99,99	+	99,85	+	99,99	—	99,99	—
4	99,99	+	99,99	+	92,90	0	99,17	+
5	99,99	+	99,99	+	87,14	0	99,90	—
6	99,99	+	99,99	+	17,52	0	99,90	—
7	99,99	+	99,99	+	46,79	0	45,73	0
8	99,99	+	99,99	+	63,87	0	59,15	0
9	99,99	+	99,99	+	99,99	+	99,99	+
10	99,99	+	99,99	+	57,91	0	99,83	—
11	99,99	+	99,99	+	99,52	—	77,01	0
12	97,32	+	77,37	0	99,99	—	99,99	—
13	79,74	+	99,99	+	99,99	—	99,99	0

Concluzii

Pe baza datelor obținute în cadrul unui experiment la scară industrială, a fost evaluată influența aditivilor conținînd P_2O_5 și SO_4^{2-} asupra rezistenței mecanice a granulelor de nitrocalcar.

S-a arătat că între structura agregatelor policristaline care alcătuiesc granula și rezistența mecanică a acesteia există o concordanță calitativă.

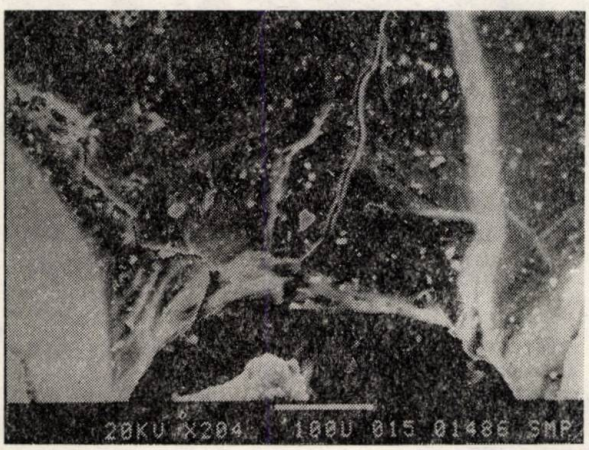


Fig. 1. Suprafața granulei de nitrocalcar (nepudrată).

Fig. 2. Suprafața granulei de nitrocalcar (nepudrată).

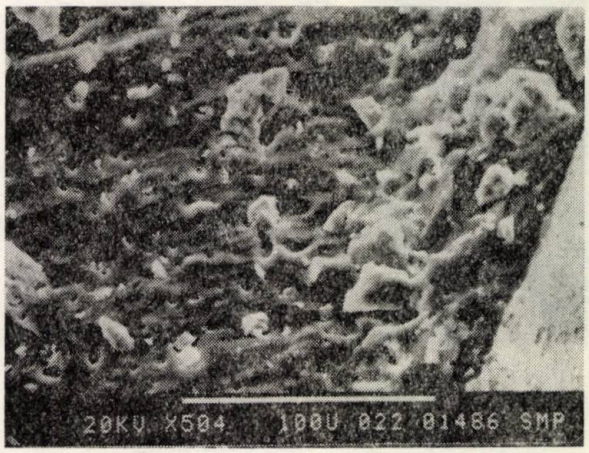


Fig. 3. Secțiunea granulei de nitrocalcar (pudrată).

Fig. 4. Suprafața granulei de nitrocalcar (pudrată).

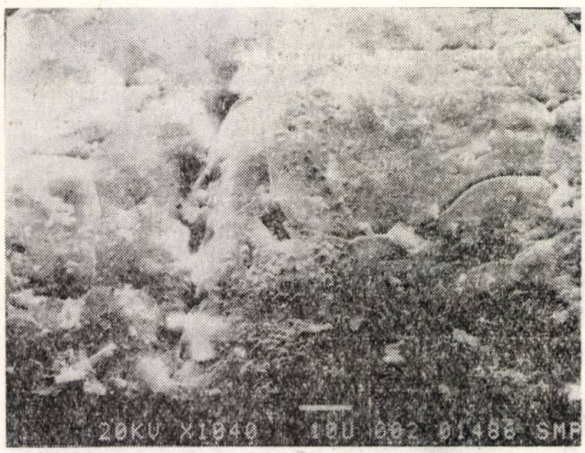


Fig. 5. Suprafaţa granulei de nitrocalcar, 0,4% P_2O_5 (proba *4* tabelul 1) (nepudrată).

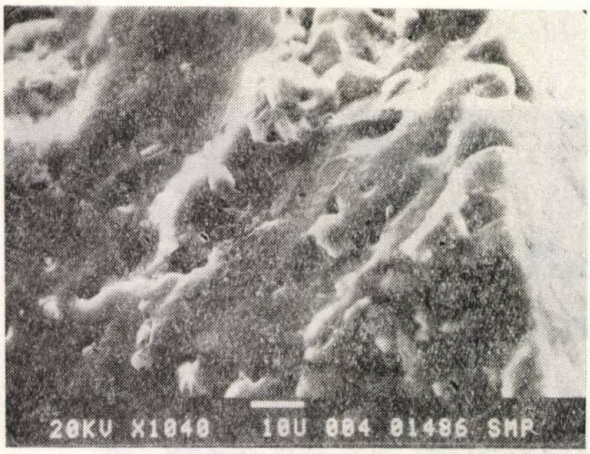


Fig. 6. Secţiunea granulei de nitrocalcar, 0,40% P_2O_5 (proba *4*, tabelul 1)

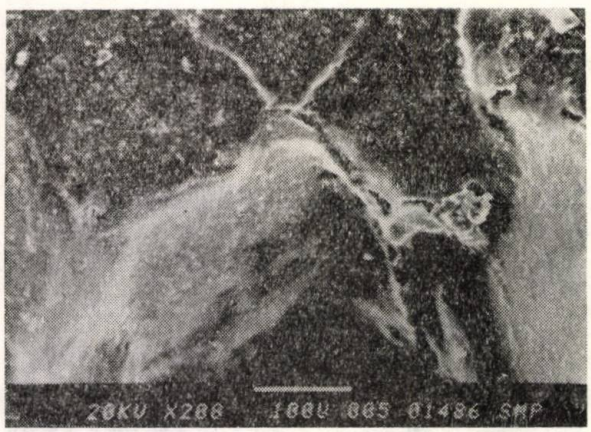


Fig. 7. Suprafaţa granulei de nitrocalcar, 2% P_2O_5 şi 1% SO_4^{2-} (proba *9*, tabelul 1) (nepudrată).

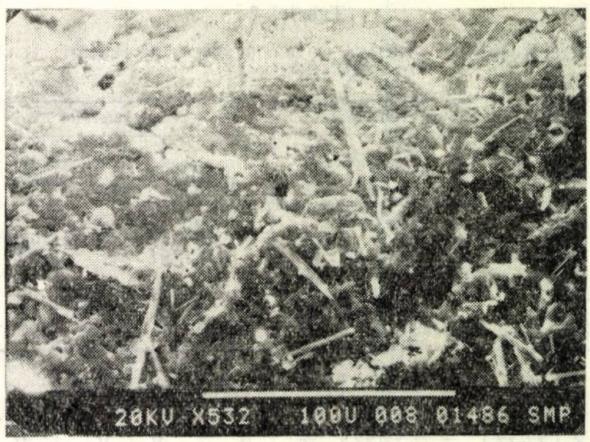


Fig. 8. Suprafaţa granulei de nitrocalcar 2% P_2O_5 şi 1% SO_4^{2-} (proba *9*, tabelul 1) (nepudrată).

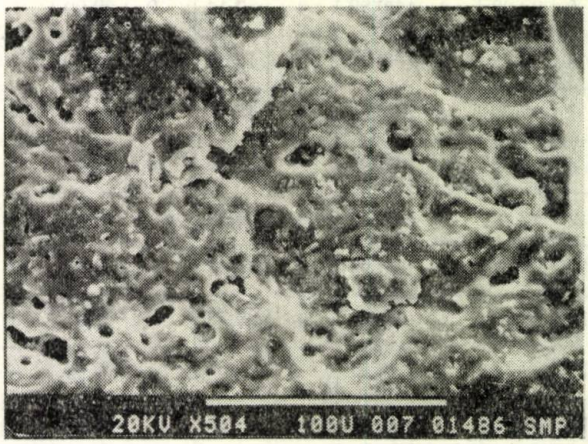


Fig. 9. Secţiunea granulei de nitrocalcar 2% P_2O_5 şi 1% SO_4^{2-} (proba *9*, tabelul 1)

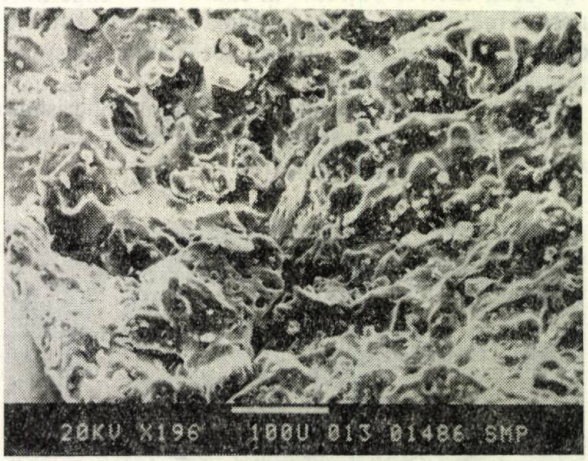


Fig. 10. Secţiunea granulei de nitrocalcar 0,8% P_2O_5 (proba 13, tabelul 1)

Bibliografie

1. FILIPESCU, L., „Proprietăţile fizico-mecanice ale îngrăşămintelor granulate". M. I. Ch., Bucureşti, 1985.
2. FILIPESCU, L. ZAHARIA, A., MEGHEA, A., BECHERESCU, C. şi BRAŞOVEANU, D., Rev. Chim. (Bucureşti), 37, nr. 5, 1986, p. 287.
3. FILIPESCU, L., DOCA, I., LUCA, N., ZAHARIA, A., BECHERESCU, C., BRAŞOVEANU, D., Rev. Chim. (Bucureşti), 37, nr. 12, 1986, p. 1071
4. RUNYEN, R., „Nonparametric Statistics—A Contemporary Approach". Addison-Wesley, Reading Mass. S.U.A., 1977.
5. CEAUŞESCU, D., „Utilizarea statisticii în chimia analitică", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1982.

Intrat în redacţie: 16. VII. 1986

VIORICA NICU
RADU Z. TUDOSE

Transfer de masă cu reacţie chimică necatalitică în sisteme solid—fluid*

VI. Modelul omogen

C.Z.: 66.012.2

Pentru studiul modelului omogen de desfăşurare a reacţiilor necatalitice solid-fluid, s-a ales reacţia dintre 2, 4- dinitroclorbenzen solid şi amoniac gazos. Toate ipotezele simplificatoare ale modelării matematice sînt verificate. Se determină pentru cele două stadii ale procesului profilele concentraţiei reactanţilor gazos şi solid, conversia reactantului solid şi timpul de reacţie. Compararea datelor experimentale cu cele teoretice dovedesc că modelul omogen se verifică.

The reaction of the solid 2.4—dinytrochlorbenzene and the solid ammonia was chosen for the study of the homogeneous model of the non-catalytical solid-fluid reactions. All the simplifying hypotheses of the mathematical modelling have been checked. The concentrations of the gaseous and respectively solid reactants, the conversion of the solid reactant und the reaction time are determined for the two stages of the process. The comparison of the experimental data with the theoretical ones prove that the homogeneous model is checked.

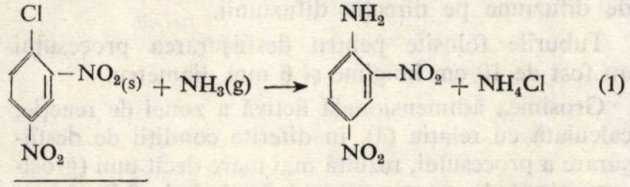
Для изучения гомогенной модели протекания некаталитических реакций твердое тело-флюид была выбрана реакция между твердым 2,4-динитрохлорбензолом и газообразным аммиаком. Все упрощающие гипотезы математического моделирования подтверждаются. Для двух стадий процесса определяются профли концентрации газообразного и твердого реактантов, конверсия твердого реактанта и продолжительность реакции. Сопоставление экспериментальных данных с теоретическими показывает, что гомогенная модель оправдывается.

Reacţiile necatalitice solid—fluid, influenţate atît de procese fizice, cît şi de procese chimice, pot avea loc fie pe suprafaţă, fie în volum, în funcţie de corelaţia dintre vitezele proceselor elementare. Desfăşurarea procesului la interfaţă este descrisă de modelul eterogen, care a fost studiat şi verificat experimental [1—3].

Lipsa de informaţii asupra valorii constantei vitezei reacţiei chimice, fără influenţa proceselor de transfer de masă, a făcut dificil studiul reacţiilor care evoluează în volumul reactantului solid. Determinarea cineticii chimice în afara influenţei difuziunii [4] a permis studiul reacţiei în volum.

I. Studiul experimental al evoluţiei reacţiei în volum

Reacţia chimică necatalitică solid—fluid a cărei cinetică chimică pură a fost studiată este:



(1)

* Lucrare comunicată la Conferinţa de chimie şi inginerie chimică, Bucureşti, 1983.

Dr. ing. VIORICA NICU şi prof. dr. doc. ing. RADU Z. TUDOSE, Institutul Politehnic—Iaşi, Facultatea de Tehnologie Chimică.

Evoluţia procesului s-a urmărit într-o instalaţie care permite realizarea, în circuit închis, a unor concentraţii diferite de reactant gazos, care se menţin constante în timpul determinărilor.

Evoluţia reacţiei se urmăreşte prin ataşarea unor tuburi la instalaţie, tuburi în interiorul cărora s-a depus în prealabil un strat uniform, de masă cunoscută de reactant solid. Marcînd momentul ataşării tuburilor la instalaţie şi reciclînd continuu amoniacul, la diferite intervale de timp se scot tuburile cu reactant solid şi se analizează, pentru determinarea gradului de transformare a reactantului solid.

Analiza se face prin solvirea, porţiune cu porţiune (echidistante), a stratului solid din interiorul tubului, întîi cu apă (cînd se solvă NH_4Cl, care se dozează cu $AgNO_3$) şi apoi în eter etilic (din care se dozează gravimetric, după evaporare, reactantul solid).

II. Verificarea ipotezelor simplificatoare ale modelării matematice a procesului

Stabilirea modelelor matematice ale proceselor necatalitice solid—fluid, precum şi integrarea lor s-au făcut în următoarele ipoteze simplificatoare: se consideră regimul cvasistaţionar, distribuţia reactantului solid uniformă în masa solidă de reacţie, concentraţia reactantului gazos constantă în timpul desfăşurării procesului, rezistenţa la transfer de masă

în stratul-limită exterior neglijabilă, în raport cu celelalte rezistenţe, şi coeficientul de difuziune a reactantului gazos în interiorul reactantului solid constant în timpul procesului.

Reactantul fluid fiind gaz şi reacţia decurgînd la presiune atmosferică, sînt îndeplinite condiţiile pentru aplicarea aproximării de stare cvasistaţionară [5—8].

Reactantul solid — 2,4-dinitroclorbenzenul — este depus în strat uniform, ceea ce s-a verificat prin solvirea în eter etilic a stratului depus pe porţiuni egale din tub şi dozarea gravimetrică, după evaporare. Cunoscînd diametrul tubului şi lungimea porţiunii solvite, s-a putut calcula concentraţia reactantului solid, C_{B0}, de-a lungul tubului; s-a găsit că este uniformă.

Amoniacul gazos se obţine în instalaţie prin recircularea fazei gazoase în contact cu o soluţie de amoniac. După un timp, se atinge concentraţia la echilibru a amoniacului, care se menţine constantă, aşa cum au dovedit şi verificările în timp ale concentraţiei amoniacului. Aceasta se datoreşte şi consumului foarte mic de amoniac în timpul experienţelor. Determinările s-au efectuat la concentraţii ale amoniacului ce variază în domeniul 2—10 mol/m³. Instalaţia experimentală permite determinarea concentraţiei amoniacului prin barbotarea unui volum măsurat de gaz într-o soluţie acidă dozată.

Aprecierea rezistenţei la transferul de masă prin filmul-limită exterior se face prin compararea evoluţiei reacţiei la viteze diferite de trecere a gazului prin instalaţie, celelalte condiţii menţinîndu-se constante. Evoluţiile foarte apropiate ale procesului la două viteze diferite (maximă şi minimă) (fig. 1) dovedesc că rezistenţa la difuziune prin filmul-limită exterior nu influenţează procesul.

Coeficientul de difuziune a amoniacului în tubul cu reactant solid, determinat pentru fiecare set de conversii, printr-o metodă originală [1], scade în direcţia difuziunii. Se va vedea dacă această variaţie influenţează semnificativ evoluţia reacţiei conform modelului.

III. Stabilirea modelului de desfăşurare a procesului

Criteriul pentru caracterizarea modelului după care se desfăşoară o reacţie necatalitică solid—fluid este grosimea relativă a zonei de reacţie, λ_r. Pentru cele trei modele: eterogen, omogen şi general, λ_r are valorile zero, unu şi, respectiv, o valoare cuprinsă între zero şi unu.

Cunoaşterea grosimii relative a zonei de reacţie în funcţie de proprietăţile reactanţilor şi de condiţiile de desfăşurare a procesului permite precizarea modelului după care acesta evoluează. Calcularea grosimii adimensionale a zonei de reacţie s-a realizat [10] pentru o reacţie de forma generală:

$$aA(g) + B(s) \longrightarrow \text{produse} \qquad (2)$$

cu o ecuaţie a vitezei de reacţie:

$$-r_A = ak_v C_{B0} C_A \qquad (3)$$

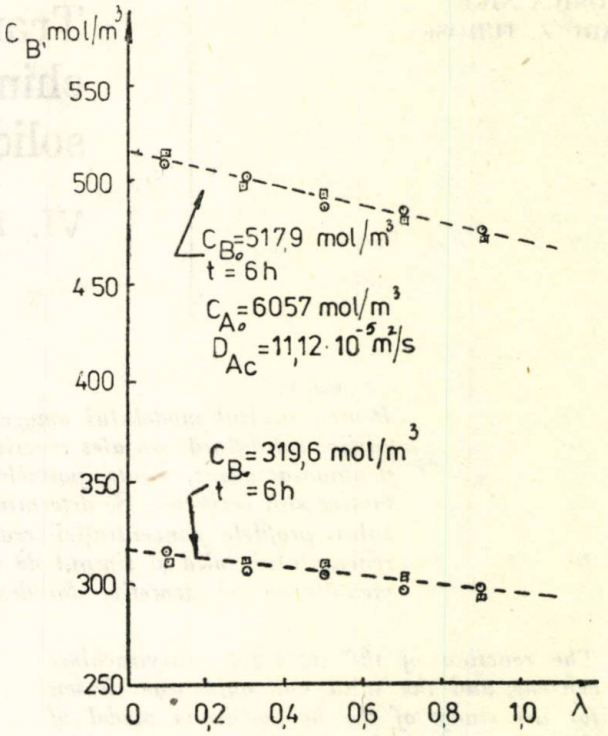


Fig. 1. Influenţa difuziunii externe a reactantului gazos asupra desfăşurării procesului.

În ipotezele simplificatoare menţionate, pentru cazul modelului general, se obţine pentru λ_r relaţia:

$$\lambda_r = \frac{1}{K_{Ti,r}} \sqrt{2 \ln \frac{C_{A0}}{C_{Am}}} \qquad (4)$$

Influenţa raportului concentraţiilor C_{A0}/C_{Am} asupra grosimii zonei de reacţie este foarte mică [10]. Mai mult, se observă că grosimea zonei de reacţie în stadiul II este aproximativ constantă şi egală cu grosimea zonei de reacţie la sfîrşitul primului stadiu. Ca urmare, calculul grosimii zonei de reacţie poate fi efectuat, cu o precizie suficientă, cu ajutorul relaţiei (4), dacă se admit pentru raportul C_{A0}/C_{Am} valori cuprinse între 100 şi 1000.

Din studiul cineticii chimice pure a reacţiei (1) [4] s-a ajuns la concluzia că ecuaţia cinetică este de forma (3), pentru constanta de viteză obţinîndu-se două valori (relativ apropiate), în funcţie de varianta de calcul folosită (fig. 2).

În ceea ce priveşte coeficientul de difuziune, pentru stabilirea modelului de desfăşurare a reacţiei, s-a considerat valoarea constantă a acestuia, luată ca medie integrală a curbelor de variaţie a coeficientului de difuziune pe direcţia difuziunii.

Tuburile folosite pentru desfăşurarea procesului au fost de 10 cm lungime şi 6 mm diametru.

Grosimea adimensională fictivă a zonei de reacţie, calculată cu relaţia (4), în diferite condiţii de desfăşurare a procesului, rezultă mai mare decît unu (grosimea zonei de reacţie variază în limitele 0,7—2 m). Prin urmare, grosimea reală a zonei de reacţie este unu şi modelul de desfăşurare a procesului studiat este cel omogen.

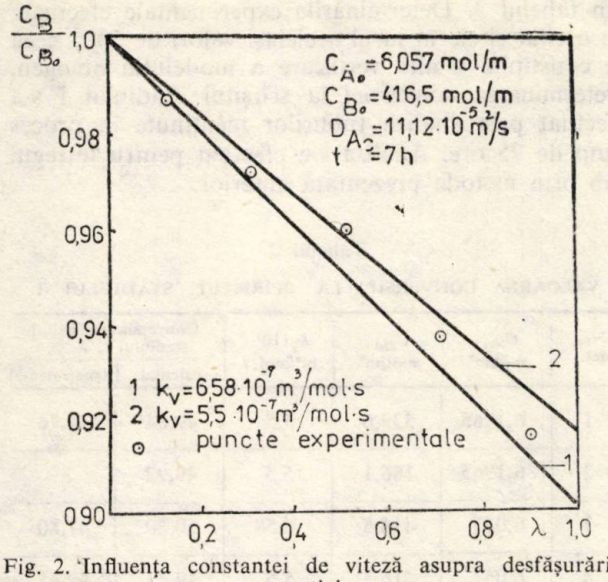


Fig. 2. Influența constantei de viteză asupra desfășurării reacției.

IV. Studiul și verificarea modelului omogen

Modelul omogen a fost elaborat într-o primă formă de Ausman și Watson [11] și reluat de Ishida și Wen [12]. În procesele care se desfășoară conform acestui model reacția chimică este mult mai lentă decît procesul de difuziune. Reactantul gazos difuzează în toată masa solidă cu un gradient de concentrație. Datorită concentrației mai mari în exterior, după un timp reactantul solid de lîngă suprafață va fi complet transformat, formînd un strat de cenușă. Perioada anterioară formării stratului de cenușă este denumită primul stadiu, iar perioada următoare acesteia stadiul II.

1. *Primul stadiu al reacției*

Profilul concentrației componentului A în stratul solid, în coordonate rectangulare, la sfîrșitul primului stadiu este:

$$\frac{C_{Ar}}{C_{A0}} = \frac{1}{\tau_{v1}} \frac{\sin h\,(K_{T_{i,r}}\,\lambda)}{\sin h\,K_{T_{i,r}}} \tag{5}$$

Variația concentrației reactantului solid poate fi găsită ca:

$$\frac{C_B}{C_{B0}} = 1 - \frac{\sin h\,(K_{T_{i,r}}\,\lambda)}{\sin h K_{T_{i,r}}} \cdot \frac{\tau_v}{\tau_{v1}} \tag{6}$$

unde τ_v este timpul de reacție adimensional dat de:

$$\tau_v = k_v C_{A0}\, t \tag{7}$$

Conversia reactantului solid la sfîrșitul primului stadiu este:

$$X = \frac{1}{K_{T_{i,r}} \sin h\, K_{T_{i,r}}} (\mathrm{ch}\, K_{T_{i,r}} - 1) \tag{8}$$

Raportul dintre concentrația amoniacului în stratul poros și concentrația acestuia în fază gazoasă, C_{Ar}/C_{A0}, la sfîrșitul stadiului I, scade de la unu la zero în interiorul stratului solid, nefiind influențată de condițiile de desfășurare a procesului (tabelul 1).

Urmărind variația concentrației reactantului solid, sub forma raportului C_B/C_{B0}, de-a lungul tubului

Tabelul 1

VARIAȚIA RAPORTULUI C_{Ar}/C_{Ao} ÎN DIFERITE CONDIȚII DE DESFĂȘURARE A PROCESULUI, DE-A LUNGUL STRATULUI POROS, LA SFÎRȘITUL STADIULUI I

$K_{T_{i,r}}$	λ						
	0	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	1
0,1493	0	0,100	0,299	0,4987	0,6989	0,899	1
0,1633	0	0,099	0,2988	0,4983	0,6984	0,8992	1
0,248	0	0,101	0,299	0,5001	0,699	0,8988	1
0,392	0	0,100	0,3001	0,4995	0,7002	0,899	1

și în timp (tabelul 2), se observă o influență neglijabilă, practic zero, a variației coeficientului de difuziune asupra evoluției procesului. Din acest motiv, studiul modelului în continuare se va face cu coeficient de difuziune constant.

Valoarea constantei vitezei de reacție influențează, însă, semnificativ evoluția procesului. Calculînd profilul concentrației reactantului solid C_B/C_{B0} de-a lungul tubului, după un anumit timp de la începutul reacției, folosind cele două valori ale constantei vitezei de reacție, se obțin două drepte diferite (fig. 2). Marcînd pe grafic și punctele experimentale obținute prin analiza evoluției procesului, se poate considera că modelul omogen se verifică pentru procesul studiat. Aceeași concluzie se poate trage și din graficele din figurile 3*a* și 3*b*. Diferența dintre evoluțiile

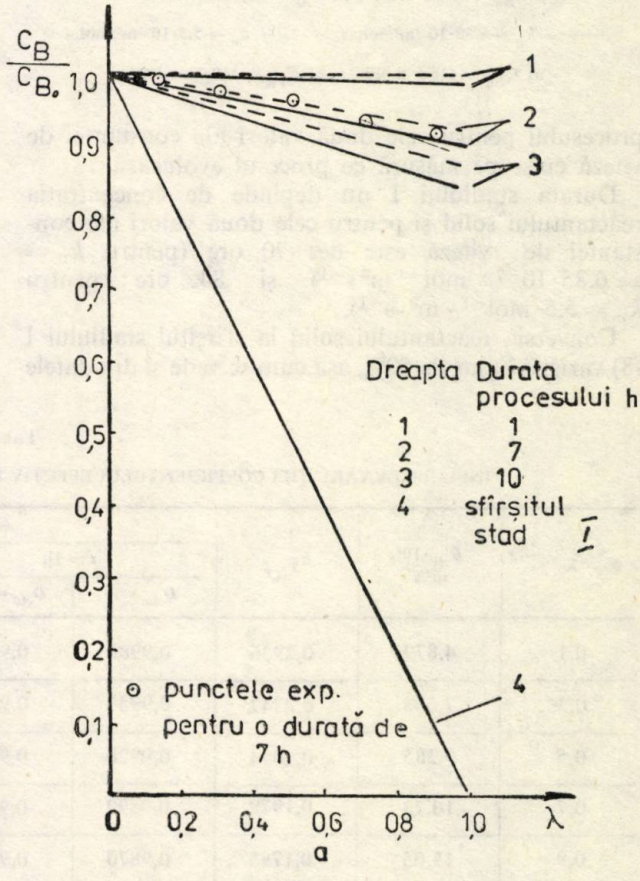


Fig. 3a

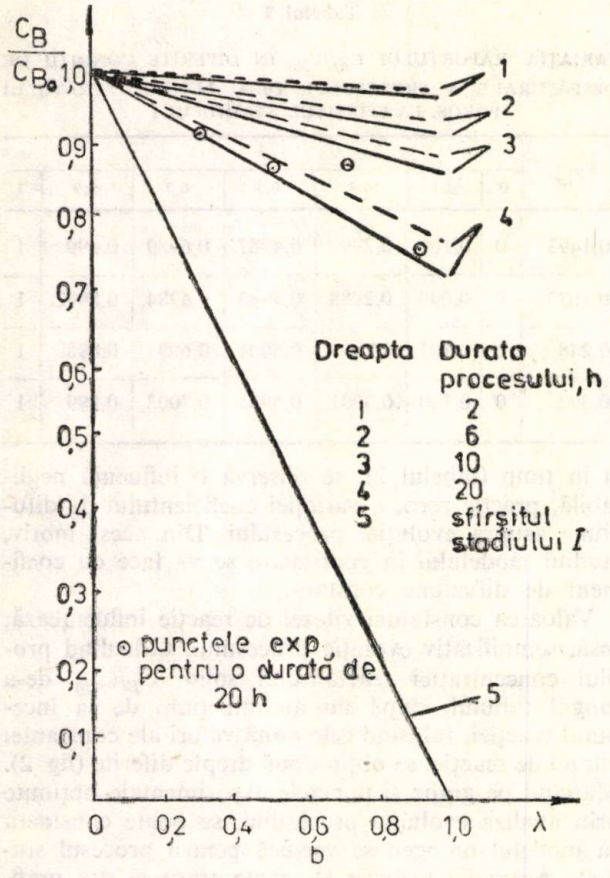


Fig. 3. Profilul concentraţiei reactantului solid de-a lungul stratului solid şi în timp pentru stadiul I al procesului:

$C_{A_0} = 6{,}057$ mol/m³; $D_{Ac} = 11{,}12 \cdot 10^{-6}$ m²/s

——— $k_v = 6{,}58 \cdot 10^{-7}$ m³mol,s; – – – – $k_v = 5{,}5 \cdot 10^{-6}$ m³/mol,s

a) $C_{B_0} = 416{,}5$ mol/m³; *b*) $C_{B_0} = 519{,}7$ mol/m³

procesului pentru cele două valori ale constantei de viteză cresc pe măsură ce procesul evoluează.

Durata stadiului I nu depinde de concentraţia reactantului solid şi pentru cele două valori ale constantei de viteză este de: 70 ore (pentru $k_v = 6{,}85 \cdot 10^{-7}$ $mol^{-1} m^3 s^{-1}$) şi 84 ore pentru $k_v = 5{,}5 \cdot mol^{-1} \cdot m^3 \cdot s^{-1}$).

Conversia reactantului solid la sfîrşitul stadiului I (8) variază în jur de 50%, aşa cum se vede şi din datele din tabelul 3. Determinările experimentale efectuate au oscilat şi ele în jurul aceleiaşi valori de 50%, ceea ce constituie o altă verificare a modelului omogen. Determinarea conversiei la sfîrşitul stadiului I s-a efectuat prin analiza tuburilor menţinute în proces timp de 75 ore. Analiza s-a efectuat pentru întregul tub prin metoda prezentată anterior.

Tabelul 3

VALOAREA CONVERSIEI LA SFÎRŞITUL STADIULUI I

Nr. det.	C_{Ao}, mol/m³	C_{Bo}, mol/m³	$k_v \cdot 10^7$ m³/mol, s	Conversia la sfîrşitul stadiului I, X, %	
				calculat	experimental
1	6,1965	339,6	5,5	49,84	48,76
2	6,1965	186,1	5,5	49,92	–
3	6,057	416,5	6,58	50,20	47,80
4	6,057	416,5	5,5	49,83	47,85
5	6,057	963,7	6,58	50,47	48,5

2. *Stadiul al II-lea al procesului*

Stadiul al doilea al procesului se caracterizează prin coexistenţa a două zone în stratul de solid — zona de reacţie şi zona de cenuşă. Grosimea zonei de cenuşă (λ_c — adimensional) creşte pe măsura înaintării procesului, în timp ce grosimea zonei de reacţie scade pînă la epuizarea completă a reactantului solid. Ecuaţiile care descriu evoluţia procesului în acest stadiu sînt următoarele:

— profilul concentraţiei reactantului solid în zona de cenuşă:

$$\frac{C_{Ac}}{C_{A_0}} = \frac{1}{1 + (1 - \lambda_c) K_{T_{i,r}} \operatorname{th} (K_{T_{i,r}} \lambda_c)} \cdot \frac{1 - \lambda}{1 - \lambda_c} + \frac{\lambda - \lambda_c}{1 - \lambda_c} \tag{9}$$

— profilul concentraţiei reactantului gazos în zona de reacţie:

$$\frac{C_{Ar}}{C_{A_0}} = \frac{1}{1 + (1 - \lambda_c) K_{T_{i,r}} \operatorname{th} (K_{T_{i,r}} \lambda_c)} \cdot \frac{\operatorname{ch} (K_{T_{i,r}} \lambda)}{\operatorname{ch} (K_{T_{i,r}} \lambda_c)} \tag{10}$$

Tabelul 2

INFLUENŢA VARIAŢIEI COEFICIENTULUI EFECTIV DE DIFUZIUNE ASUPRA EVOLUŢIEI PROCESULUI

λ	$D_{Ac} \cdot 10^5$, m²/s	$K_{T_{i,r}}$	C_B/C_{B_0}					
			$t = 1$h		$t = 5$h		$t = 70$h	
			D_{Ac} var.	D_{Ac} = con.	D_{Ac} var.	D_{Ac} = con.	D_{Ac} var.	D_{Ac} = con.
0,1	4,879	0,2936	0,9985	0,9985	0,9929	0,9928	0,9009	0,8995
0,3	7,668	0,2342	0,9957	0,9956	0,9786	0,9784	0,7011	0,6985
0,5	9,585	0,2094	0,9928	0,9928	0,9643	0,9641	0,5009	0,4971
0,7	10,73	0,1979	0,9899	0,9899	0,9499	0,9500	0,2993	0,2948
0,9	13,05	0,1795	0,9870	0,9870	0,9355	0,9351	0,0969	0,0915

— profilul concentrației reactantului solid în zona de reacție:

$$\frac{C_B}{C_{B0}} = 1 - \frac{\text{sh}\,(K_{T_{i,r}}\,\lambda)}{\text{sh}\,(K_{T_{i,r}}\,\lambda_c)} \qquad (11)$$

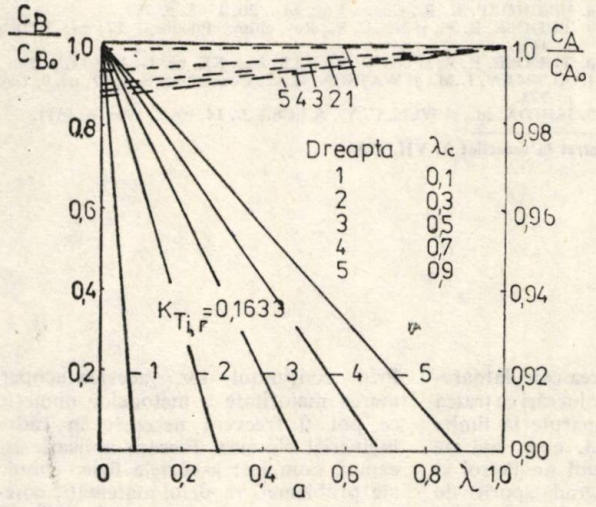
— conversia reactantului solid:

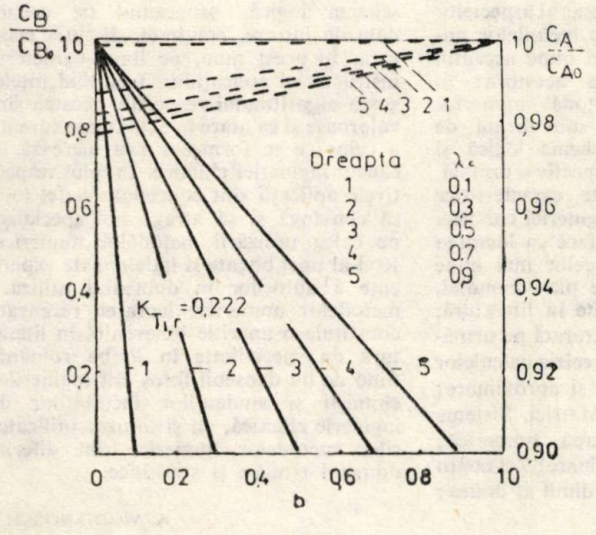
$$X = 1 - \lambda_c + \frac{1}{K_{T_{i,r}}\,\text{sh}\,(K_{T_{i,r}}\,\lambda_c)}\,\text{ch}\,(K_{T_{i,r}}\,\lambda_c) - 1 \qquad (12)$$

— durata întregului proces (adimensională):

$$\tau_v = 1 + K_{T_{i,r}}\left[\frac{1}{\text{sh}\,K_{T_{i,r}}} + \frac{K_{T,r}}{2}\right] \qquad (13)$$

Concentrația reactantului gazos (sub forma raportului C_A/C_{A0}) prin stratul solid (atît zonă de cenușă cît și zonă de reacție) scade linear, panta dreptei scăzînd pe măsura înaintării procesului, respectiv a scăderii grosimii adimensionale a zonei de reacție, λ_c (fig. 4, dreptele punctate). Pentru aceeași grosime a zonei de reacție, λ_c, scăderea concentrației reactantului gazos în stratul solid este cu atît mai mare cu cît este mai mare valoarea comparatorului Thiele, respectiv cu cît este mai mare concentrația inițială a reactantului solid și mai mic coeficientul efectiv de difuziune a reactantului gazos prin stratul solid (fig. 4, *a*, *b*, *c*).





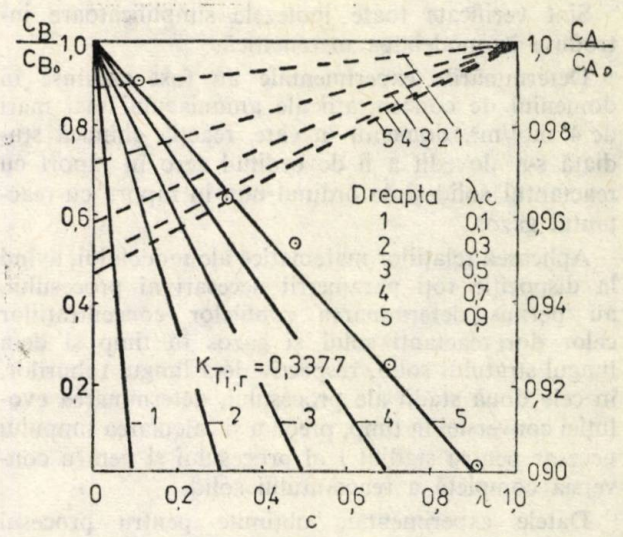


Fig. 4. Profilele concentrațiilor reactantului solid și ale celui gazos în stratul solid în stadiul al II-lea al procesului:

——— C_b/C_{B0} ; – – – – C_A/C_{A0}

0 — punctele experimentale pentru $\lambda_c = 0,9$

Fig.	C_{A0}, mo /m³	C_{B0}, moi m³	$D_{Ae}\cdot10^{7}$, m²/s	$K_{T_{i,r}}$
a	6,1965	186,1	11 120	0,4633
b	6,1965	3?9,6	11,120	0,2220
c	6,0570	963,7	9,182	0,3377

Concentrația reactantului solid, C_B/C_{B0}, scade linear de la unu, la distanța maximă de la suprafața solidului L, la zero, la interfața dintre zona de reacție și zona de cenușă (fig. 4 *a*, *b*, *c* — dreptele continue). Datorită duratei mari de reacție, determinările experimentale pentru verificarea modelului omogen în stadiul II au fost mai puține (fig. 4, *c*). Punctele experimentale se apropie satisfăcător de dreapta teoretică (proba a fost luată la 100 ore).

Aceste verificări, împreună cu cele efectuate în primul stadiu al procesului, pot da certitudinea aplicării modelului omogen pentru procesul studiat.

Conversia reactantului solid crește linear pe măsura avansării procesului de la valoarea de aproximativ 50% la sfîrșitul stadiului I pînă la conversie completă, indiferent de valorile parametrilor procesului.

Timpul necesar conversiei complete a reactantului solid — t_2 — este cu atît mai mare cu cît este mai mare concentrația reactantului solid, respectiv cu cît este mai mare valoarea comparatorului Thiele (relația 13).

V. Concluzii

Studiul și verificarea modelului omogen de desfășurare a reacțiilor necatalitice solid—fluid s-au efectuat prin urmărirea reacției dintre 2,4-dinitroclorbenzen, depus pe pereții interiori ai unor tuburi atașate la un circuit gazos închis și amoniacul gazos din circuitul respectiv.

Sînt verificate toate ipotezele simplificatoare introduse în modelarea matematică.

Determinările experimentale au fost conduse în domeniul de concentrații ale amoniacului mai mari de 4 mol/m³, domeniu în care reacția chimică studiată s-a dovedit a fi de ordinul zero în raport cu reactantul solid și de ordinul unu în raport cu reactantul gazos.

Aplicarea relațiilor matematice ale modelului, avînd la dispoziție toți parametrii necesari ai procesului, au permis determinarea profilelor concentrațiilor celor doi reactanți solid și gazos în timp și de-a lungul stratului solid, respectiv de-a lungul tuburilor, în cele două stadii ale procesului, determinarea evoluției conversiei în timp, precum și calcularea timpului necesar pentru stadiul I al procesului și pentru conversia completă a reactantului solid.

Datele experimentale obținute pentru procesul studiat s-au încadrat satisfăcător pe dreptele teoretice, ceea ce permite să se afirme cu certitudine că modelul omogen este verificat.

Notații

a — coeficient stoichiometric (adimensional);
C_A — concentrația reactantului gazos (amoniac); mol/m³
C_{A0} — concentrația inițială;
C_{Ar} — concentrația în zona de reacție;
C_{Ac} — concentrația în zona de cenușă;
C_B — concentrația reactantului solid, mol/m³;
C_{B0} — concentrația inițială;
D_{Ac} — coeficient efectiv de difuziune prin stratul de cenușă, m²/s;
D_{Ar} — coeficient efectiv de difuziune prin zona de reacție, m²/s;
k_{tA} — coeficient de transfer de masă prin filmul-limită exterior, m/s;
k_v — constanta vitezei de reacție raportată la volum, m³/mol, s;
$K_{Ti,r}$ — $L\sqrt{\frac{ak_v C_{B0}}{D_{Ac}}}$ — comparatorul Thiele pentru zona de reacție (adimensional);
$K_{Sh,r}$ — $\frac{k_{tA} L}{D_{Ar}}$ — comparatorul Sherwood pentru zona de reacție, (adimensional);
l — distanța în direcția difuziunii, m;
l_c — distanța pînă la interfața dintre zona de reacție și zona de cenușă, m;
L — dimensiunea solidului, m;
t — timp, s;
t_1, t_2 — timpul total necesar pentru cele două stadii ale procesului;
X — conversia reactantului solid, (adimensională);
δ_r — grosimea zonei de reacție, m;
λ — C/L, adimensional;
λ_c — l_c/L, adimensional;
λ_r — δ_r/L adimensional;
τ — timp adimensional;
τ_{v1}, τ_{v2} — timp adimensional necesar pentru stadiul I, respectiv II al procesului;

Bibliografie

1. TUDOSE, R. Z., și NICU, V., B.I.P. Iași XXVII (XXXI), nr. 1—2 1981, p. 55.
2. TUDOSE, R. Z. și NICU, V., Rev. chim., București 30, 5, 1979, p. 460.
3. TUDOSE, R. Z. și NICU, V., Rev. chim., București 34, nr. 9, 1983. p. 820.
4. TUDOSE, R. Z. și NICU, V., Simpozion. Rm. Vîlcea, 1983.
5. WEN, C. Y., Ind. Eng.Chem., 60, nr. 9, 1968, p. 36.
6. ISHIDA, M., ș.a., J. Chem. Eng. Japan, 3, 1, 9, 1970, p. 49.
7. BISCHOFF, K. B., Chem. Eng. Sci., 18, 1963, p. 711.
8. BISCHOFF, K. B., Chem. Eng. Sci., 20, 1965, p. 783.
9. TUDOSE, R. Z., și NICU, V., Rev. chim., București 27, nr. 5, 1976, p. 411.
10. TUDOSE, R. Z. și NICU, V., B.I.P. Iași, XX, nr. 1—2, 1974, p. 29.
11. AUSMAN, J. M., și WATSON, C. C., Chem. Eng. Sci., 17, nr. 9, 1962, p. 323.
12. ISHIDA, M., și WEN, C. Y., A.I.Ch.E.J., 14, nr. 2. 1968, p. 1311.

Intrat în redacție: 3. VII. 1985.

recenzii

V. MARINOIU, C. STRĂTULĂ, A. PETCU, C. PĂTRĂȘCIOIU și C. MARINESCU: **Metode numerice aplicate în ingineria chimică**. Ed. Tehnică, București, 1986, 480 pag.

Dezvoltarea excepțională a tehnicii de calcul în ultimele decenii a permis utilizarea pe scară tot mai largă, în diferite domenii de activitate, a metodelor numerice. Ingineria chimică este unul din cei mai importanți beneficiari ai implementării metodelor numerice pe calculatoarele electronice. Forma implicită de exprimare a variabilelor, apariția frecventă a sistemelor de ecuații neliniare algebrice sau diferențiale, dimensiunile mari sau foarte mari ale acestora fac ca foarte rar în ingineria chimică să fie posibile rezolvări analitice. Utilizarea, în consecință, a metodelor numerice a permis obținerea unor rezultate teoretice și practice de o valoare deosebită la probleme inatacabile în trecut. Drept urmare, un procent important din producția mondială de tehnică de calcul este destinat chimiei, iar în instituțiile de învățămînt superior de inginerie chimică s-au introdus cursuri de metode numerice și de programarea calculatoarelor. Față de o serie de alte lucrări ce tratea zâ metodele numerice, apărute în limba română, cartea recenzată, elaborată de un colectiv de la Institutul de Petrol și Gaze, Ploiești, are un grad sporit de utilitate. Aceasta se datorește faptului că prezentînd strictul necesar al aspectelor teoretice corespunzătoare metodelor numerice abordate, lucrarea pune accentul pe folosirea practică a acestora; în consecință, fiecare metodă numerică tratată este prezentată sub formă de algoritm, însoțită de schema logică și de programul de calcul respectiv și urmată, apoi, de aplicații concrete, caracteristice diferitelor domenii ale ingineriei chimice. Acest mod de abordare face ca lucrarea să se situeze la nivelul celor mai bune cărți similare apărute pe plan mondial, frecvent utilizate și citate în literatură. Lucrarea este corect structurată pe următoarele opt capitole: 1. Precizia calculelor numerice; 2. Interpolare și aproximare; 3. Ecuații neliniare; 4. Matrici. Sisteme de ecuații; 5. Integrarea numerică; 6. Ecuații diferențiale ordinare; 7. Ecuații cu derivate parțiale de ordinul al doilea; 8. Metode statistice.

Prin conținutul lor, acestea acoperă marea majoritate a metodelor numerice ce pot fi frecvent necesare în cadrul ingineriei chimice. Fiecare aplicație este expusă complet: aspectele fizico-chimice ale problemei, modelul matematic corespunzător, metoda numerică utilizată, schema logică, programul de calcul, date de intrare, rezultate, discuția acestora. În acest mod, pe lîngă caracterul instructiv al aplicațiilor, facilitînd înțelegerea algoritmului respectiv, acestea sînt valoroase și ca atare în activitatea curentă a celor ce se formează sau lucrează în cadrul ingineriei chimice. În plus,respectivele aplicații sînt concepute astfel încît să convingă și să atragă noi specialiști pe calea utilizării metodelor numerice. Rod al unei bogate și îndelungate experiențe a autorilor în domeniul utilizării metodelor numerice, lucrarea recenzată constituie o apariție binevenită în literatura de specialitate în limba română, fiind de un deosebit folos atît inginerilor chimiști și studenților facultăților de inginerie chimică, cît și tuturor utilizatorilor metodelor numerice din diferite domenii tehnice și științifice.

A. WOINAROSCHY

ALEXANDRU WOINAROSCHY

Un nou model pentru simularea dinamică a proceselor de rectificare

III. Estimarea și reducerea duratei regimului tranzitoriu de pornire

C.Z.: 66.048.3

Această lucrare conține două aplicații ale noului model de simulare dinamică expus și testat în notele I și II. S-au stabilit două relații originale pentru estimarea duratelor regimurilor tranzitorii la pornirea proceselor de rectificare. Introducerea și definirea noțiunii de „grad de staționaritate a procesului" a permis o generalizare a respectivelor relații pentru estimarea unor durate intermediare de funcționare în regim tranzitoriu. Deși se impun testări suplimentare, relațiile propuse prezintă, în raport cu datele de referință pe baza căror au fost obținute, o corectitudine remarcabilă. Se propune, de asemenea, o nouă strategie de operare a proceselor de rectificare în perioada de pornire, ce conduce la reducerea respectivei durate de regim tranzitoriu, fără a implica investiții sau alte cheltuieli suplimentare. În cadrul aplicației simulate, s-a obținut prin aplicarea acestei strategii o reducere a duratei respectivei perioade cu peste 50% față de operarea tradițională.

The paper contains two applications of the new dynamic simulation model presented in notes I and II. In the beginning, two original correlations for the estimation of the transient regime duration in the rectification process start up were established. The correlations are easy to use due to their form and availability of the parameters included. By defining the degree of stationarity of the process, the previous correlations may be used to estimate the time needed to reach any particular state in the transient process. Although industrial scale tests of the correlations could be needed, the correspondence between the estimated and simulated durations is quite remarcable. The paper also presents a new operation strategy for industrial start ups of rectification columns, which leads to a sensible reduction of the transient duration, without any investment and other supplementary costs. In the case of the simulated application, by using the new strategy, a 50% reduction of the start up duration is obtained with respect to the classical operation mode.

В работе описываются два случая применения новой модели динамического симулирования, изложенной и проверенной в сообщениях I и II. Были установлены две оригинальные выражения для оценки продолжительности переходных режимов при пуске ректификационных процессов. Введение и определение понятия «степень стационарности процесса» позволили обобщить эти выражения для оценки промежуточных продолжительностей работы в переходном режиме. Хотя и требуются дополнительные проверки, предложенные выражения представляют, по отношению к данным на основе которых они были получены, замечательную точность. Предлагается, также, новая стратегия в ведения процессов ректификации в пусковой период, приводящая к сокращению продолжительности переходного режима, без дополнительных капитальных вложений или других денежных расходов. В рамках симулированного применения, использованием этой стратегии было достигнуто сокращение продолжительности периода пуска на 50% по сравнению с традиционной техникой.

Modelul propus pentru simularea dinamică a proceselor de rectificare poate fi utilizat într-o largă varietate de aplicații, ca urmare a corectitudinii și avantajelor anterior expuse [1, 2]. În lucrare, acestea au fost orientate în următoarele două direcții, considerate prioritare, datorită interesului practic pe care îl prezintă: stabilirea de relații pentru estimarea duratei regimului tranzitoriu la pornirea proceselor de rectificare și determinarea unei strategii pentru reducerea acestei durate.

Dr. ing. ALEXANDRU WOINAROSCHY, Institutul Politehnic – București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Stabilirea de relaţii pentru estimarea duratei regimului tranzitoriu la pornirea proceselor de rectificare

Importanţa dispunerii de relaţii care să permită estimarea duratei regimului tranzitoriu la pornirea proceselor de rectificare, apelînd la mărimi uşor disponibile, este deosebită pentru programarea producţiei şi evaluarea consumurilor. Se menţionează că nu există informaţii cu privire la existenţa în literatura de specialitate a unor astfel de relaţii.

Din analiza răspunsului proceselor de rectificare la diferite semnale-treaptă [2—4] şi intuitiv — s-a presupus că durata respectivului regim tranzitoriu depinde de următoarele mărimi:

— durata medie de staţionare a lichidului în coloană $\bar{\tau}_L$, calculată prin raportarea volumului însumat al tuturor talerelor $N \cdot v_t$ şi al blazului v_b la debitul volumetric de lichid alimentat Q_{LF}:

$$\bar{\tau}_L = \frac{N \cdot v_t + v_b}{Q_{LF}} \tag{1}$$

— numărul total de talere reale N;

— volumul talerului v_t, calculat ca produsul dintre suprafaţa efectivă a talerului şi înălţimea deversorului:

$$v_t = S_t \cdot h_{dev} \tag{2}$$

— volumul blazului (efectiv ocupat de lichid) v_b;

— eficienţa medie a talerelor coloanei E, calculată ca raportul între numărul de talere teoretice corespunzătoare separării la regim staţionar N_T şi cel al talerelor reale N.

Între timpul adimensional necesar atingerii regimului staţionar τ_s, obţinut prin raportarea respectivei valori dimensionale t_s la durata medie de staţionare a lichidului în coloană:

$$\tau_s = t_s / \bar{\tau}_L \tag{3}$$

şi mărimile N, E, v_t şi v_b s-a propus următoarea relaţie:

$$\tau_s = c_0 N^{c_1} E^{c_2} v_t^{c_3} v_b^{c_4} \tag{4}$$

Pentru stabilirea valorilor coeficienţilor $c_0 - c_4$, s-a simulat un experiment factorial ortogonal 2^4 folosind modelul dinamic propus. Starea iniţială a corespuns cu situaţia în care talerele coloanei sînt umplute pînă la înălţimea pragului deversor cu lichid avînd compoziţia de alimentare şi temperatura de fierbere, iar stările finale momentului în care valoarea medie a derivatelor în raport cu timpul devine mai mică de 10^{-5}. Compoziţia de alimentare a fost constantă, iar operarea a avut loc la raport constant de reflux şi flux caloric constant de încălzire a blazului. Valorile acestora sînt cele din varianta de referinţă expusă în [1].

În cadrul experimentului simulat, modificarea valorii volumului talerului pentru a nu duce la implicaţii de alte considerente s-a făcut prin intermediul înălţimii pragului deversor. Debitul volumetric al alimentării a fost acelaşi în toate cele 16 simulări ale experimentului factorial, $Q_{LF} = 3{,}44 \cdot 10^{-2}$ m³/min, variaţia duratei medii de staţionare $\bar{\tau}_L$ obţinîndu-se prin modificarea valorilor lui N, v_t şi v_b. Eficienţa talerelor a fost identică şi egală cu cea medie impusă pentru fiecare simulare în parte, renunţîndu-se în consecinţă la secţiunea din model în care se efectua calculul acestei mărimi.

Cele 16 simulări corespunzătoare experimentului factorial au fost efectuate pe minicalculatorul INDEPENDENT-100 şi au necesitat o durată de calcul de aproximativ 130 h (duratele de calcul corespunzătoare fiecărei simulări în parte au fost cuprinse între 4 şi 13 h); respectivele durate de calcul trebuie apreciate, însă, şi prin prisma performanţelor reduse de viteză ale calculatorului utilizat.

Valorile factorilor şi rezultatele experimentului sînt expuse în tabelul 1. Pe baza acestor valori, după

Tabelul 1

Nr. simulării	N	E	v_t, m³	v_b, m³	$\bar{\tau}_L$, min	t_S, min	τ_s
1	15	1	0,00902	0,150	8,29	104,56	12,607
2	15	0,6	0,00902	0,150	8,29	95,09	11,466
3	15	1	0,01353	0,150	10,26	125,78	12,259
4	15	0,6	0,01353	0,150	10,26	108,97	10,621
5	15	1	0,00902	0,100	6,84	95,58	13,974
6	15	0,6	0,00902	0,100	6,84	84,56	12,362
7	15	1	0,01353	0,100	8,81	115,69	13,137
8	15	0,6	0,01353	0,100	8,81	98,08	11,137
9	10	1	0,00902	0,150	6,98	83,97	12,026
10	10	0,6	0,00902	0,150	6,98	66,69	9,551
11	10	1	0,01353	0,150	8,29	96,84	11,677
12	10	0,6	0,01353	0,150	8,29	72,22	8,708
13	10	1	0,00902	0,100	5,53	73,88	13,362
14	10	0,6	0,00902	0,100	5,53	54,44	9,846
15	10	1	0,01353	0,100	6,84	86,88	12,702
16	10	0,6	0,01353	0,100	6,84	60,44	8,836

liniarizarea prin logaritmare a relaţiei (4), un calcul simplu [5] datorită ortogonalităţii experimentului permite obţinerea valorilor constantelor $c_0 - c_4$ conducînd la expresia:

$$\tau_s = \frac{1{,}9138\ N^{0{,}3128}\ E^{0{,}4204}}{v_t^{0{,}170}\ v_b^{0{,}1632}} \tag{5}$$

Abaterile între valorile obţinute în cadrul experimentului şi cele date de relaţia (5) sînt indicate în tabelul 2 şi figura 1. Se observă că, întrucît abaterea relativă maximă este de 8,66%, iar cea medie de 4,62%, relaţia este satisfăcătoare, justificînd selectarea variabilelor şi forma dată respectivei dependenţe.

Este, de asemenea, remarcabil modul în care estimează rel. (5) durata regimului tranzitoriu de pornire pentru simularea de referinţă din [1]. Astfel, pentru acelaşi grad final de staţionaritate, în varianta cu talere teoretice, durata regimului tranzitoriu obţinută prin simulare a fost de 86 min, în timp ce valoarea estimată pe baza relaţiei (5), de 86,77 min (eroare relativă de 0,9%). Pentru coloana cu talere reale (eficienţa medie de 0,7), această durată obţinută prin simulare este de 76 min, în timp ce valoarea simulată este de 74,7 min (eroare relativă de −1,71%).

Faptul că în rel. (5) exponenţii lui v_t şi v_b sînt negativi nu trebuie să ducă la concluzia că prin creşterea valorilor acestora se reduce durata atingerii regimului staţionar; dacă se substituie relaţiile (1) şi (3) în relaţia (5), în expresia corespunzătoare obţinută

pentru calculul timpului dimensional de intrare în regim staţionar, t_s, mărimile v_t şi v_b apar ridicate la puteri pozitive.

S-a căutat, de asemenea, să se deducă o relaţie pentru estimarea duratei regimului tranzitoriu de pornire simplificată, în care să apară numai mărimi adimensionale. Astfel, întrucît volumul talerului şi cel al blazului apar în rel. (5) ridicate la puteri sensibil mai mici (în valoare absolută) decît cele ale numărului de talere şi eficienţei talerului, iar exponenţii acestora sînt apropiaţi de valorile 1/3 şi, respectiv, 1/2, s-a propus relaţia:

$$\tau_s = c_0 N^{1/3} E^{1/2} \qquad (6)$$

Liniarizarea acestei expresii prin logaritmare şi aplicarea metodei celor mai mici pătrate a condus la obţinerea valorii constantei $c_0 = 5{,}6$. Deci:

$$\tau_s = 5{,}6\, N^{1/3} E^{1/2} \qquad (7)$$

În tabelul 2 şi figura 1 sînt prezentate abaterile pe care le dă relaţia anterioară în raport cu valorile

Tabelul 2

Nr. stimulării	τ_s din experiment	Relaţia (5)		Relaţia (7)	
		τ_s calculat	eroarea relativă, %	τ_s calculat	eroarea relativă, %
1	12,607	13,549	7,47	13,811	14,21
2	11,466	10,930	−4,67	10,698	−6,70
3	12,259	12,646	3,16	13,811	12,68
4	10,621	10,202	−3,94	10,698	0,72
5	13,974	14,476	3,59	13,811	−1,16
6	12,362	11,678	−5,54	10,698	−13,47
7	13,137	12,646	−3,73	13,811	5,13
8	11,137	10,202	−8,39	10,698	−3,94
9	12,026	11,935	−0,76	12,065	0,32
10	9,551	9,628	0,81	9,345	−2,15
11	11,677	11,140	−4,60	12,065	3,32
12	8,708	8,987	3,20	9,345	7,32
13	13,362	12,751	4,57	12,065	−9,71
14	9,846	10,287	4,48	9,345	−5,09
15	12,702	11,902	−6,30	12,065	−5,01
16	8,836	9,602	8,66	9,345	5,76
Eroarea relativă medie procentuală			4,62		6,04

τ_s obţinute în cadrul experimentului factorial. Eroarea relativă medie de 6,04% a relaţiei simplificate (7) nu este mult diferită de cea obţinută prin aplicarea relaţiei (5), permiţînd, de asemenea, o foarte bună estimare a duratei regimului tranzitoriu la pornirea unui proces de rectificare.

Modul anterior de definire a condiţiei de staţionaritate (valoarea medie a derivatelor în raport cu timpul mai mică decît 10^{-5}) este nepractic şi criticabil, întrucît se mediază mărimi exprimate în unităţi de măsură diferite. În consecinţă, s-a căutat înlocuirea acestui criteriu cu unul cu o semnificaţie practică adecvată. Analiza valorilor numerice a evidenţiat faptul că derivatele temperaturii sînt de cîteva ordine de mărime mai mari ca celelalte derivate (ale fracţiilor molare şi reţinerilor molare de pe talere). În cadrul experimentul factorial anterior expus s-a considerat separarea unui amestec de trei componenţi fie într-o

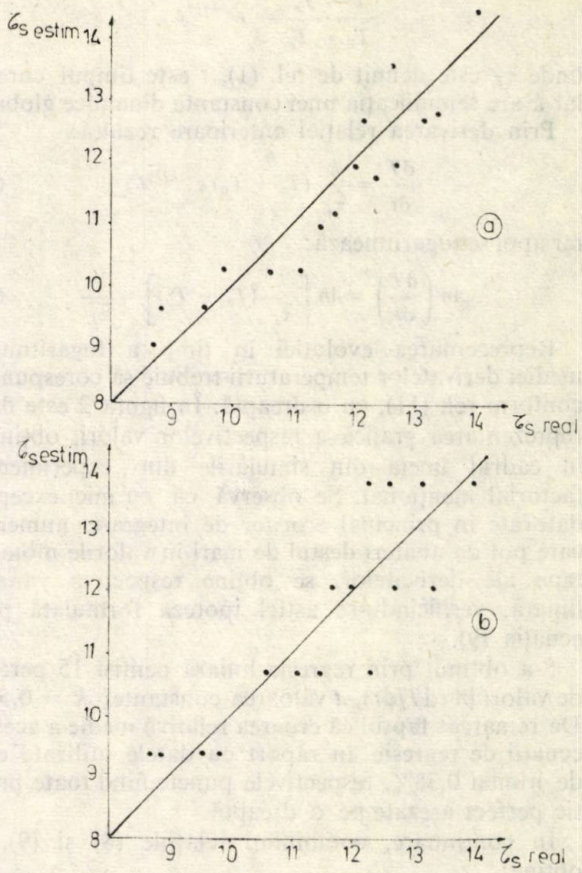


Fig. 1. Abaterile date de:
a — relaţia (5); *b* — relaţia (7)

coloană cu 10 talere, fie într-una cu 15 talere. Numărul total de ecuaţii diferenţiale de ordinul I, respectiv de derivate distincte, este 43 în primul caz şi de 63 în cel de-al doilea [1], din care cel al derivatelor temperaturii (inclusiv cea din blaz) este 11 şi, respectiv, 16. Neglijînd valoarea derivatelor fracţiilor molare şi reţinerilor molare, întrucît rapoartele 43/11 şi 65/16 au ambele valoarea 3,9, rezultă că, de fapt, starea staţionară a fost definită în cadrul experimentului factorial ca fiind atinsă în momentul în care variaţia temperaturii în timp mediată pe întreaga coloană scade sub $3{,}9 \cdot 10^{-5}$ grd C/s. Această definire a stării staţionare are evident consistenţa fizică necesară.

Generalizarea relaţiilor de estimare stabilite

S-a urmărit generalizarea relaţiilor (5) şi (7) pentru estimarea duratelor necesare atingerii unor stări intermediare celei considerate total staţionare. În acest scop s-a definit următorul *„grad de staţionaritate al procesului* ξ”:

$$\xi = 1 - \frac{T - T_s}{T_0 - T_s} \qquad (8)$$

unde T reprezintă temperatura medie în coloană corespunzătoare stării definite prin valoarea ξ, iar T_0 şi T_s — valorile respectivei temperaturi în stările iniţială şi, respectiv, staţionară. Se observă că pentru $T = T_0$, $\xi = 0$, iar pentru $T = T_s$, $\xi = 1$.

S-a propus pentru raportul $(T-T_s)/(T_0-T_s)$ următoarea lege de variaţie în timp:

$$\frac{T - T_s}{T_0 - T_s} = e^{-kt/\bar{\tau}_L} \qquad (9)$$

unde $\bar{\tau}_L$ este definit de rel. (1), t este timpul curent, iar k are semnificația unei constante dinamice globale.

Prin derivarea relației anterioare rezultă:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{k}{\bar{\tau}_L}(T_s - T_0)\, e^{-kt/\bar{\tau}_L} \qquad (10)$$

iar apoi se logaritmează:

$$\ln\left(\frac{dT}{dt}\right) = \ln\left[\frac{k}{\bar{\tau}_L}(T_s - T_0)\right] - \frac{kt}{\bar{\tau}_L} \qquad (11)$$

Reprezentarea evoluției în timp a logaritmului mediei derivatelor temperaturii trebuie să corespundă, conform rel. (11), cu o dreaptă. În figura 2 este dată reprezentarea grafică a respectivelor valori, obținute în cadrul uneia din simulările din experimentul factorial menționat. Se observă că, cu mici excepții, datorate în principal erorilor de integrare numerică care pot da abateri destul de mari în valorile momentane ale derivatelor, se obține respectiva variație liniară, verificîndu-se astfel ipoteza formulată prin ecuația (9).

S-a obținut prin regresie liniară pentru 15 perechi de valori $\ln(dT/dt)$, t valoarea constantei $k = 0{,}548$. De remarcat faptul că eroarea relativă medie a acestei ecuații de regresie în raport cu datele utilizate este de numai 0,38%, respectivele puncte fiind toate practic perfect așezate pe o dreaptă.

În continuare, combinînd relațiile (8) și (9), se obține:

$$\xi = 1 - e^{-k\tau} \qquad (12)$$

unde s-a notat cu τ timpul adimensional $t/\bar{\tau}_L$.

Înlocuind în expresia anterioară valoarea constantei k, obținută prin regresie pentru simularea nr. 14 și valoarea corespunzătoare $\tau = 9{,}846$ (tabelul 1), se obține valoarea gradului de staționaritate atins la sfîrșitul procesului $\xi = 0{,}99545$. Folosind această valoare și combinînd relațiile (7) și (12) rezultă:

$$k = 0{,}963\, N^{-1/2} E^{-1/2} \qquad (13)$$

Substituind expresia anterioară în relația (12) și notînd cu τ_ξ durata (adimensională) necesară atingerii gradului de staționaritate ξ se obține:

$$\tau_\xi = -1{,}04\, N^{1/2} E^{1/2} \ln(1 - \xi) \qquad (14)$$

Avînd în vedere aproximările făcute, și anume: eroarea relativă medie a relației (7) utilizate în obținerea expresiei anterioare și erorile introduse în evaluarea eficienței medii E, se poate aproxima cu unitatea constanta 1,04 (eroare de −4%). Reordonînd logaritmul în scopul eliminării semnului minus din fața membrului drept, rezultă în final următoarea expresie simplă, formată exclusiv din mărimi adimensionale:

$$\tau_\xi = N^{1/2} E^{1/2} \ln \frac{1}{1 - \xi} \qquad (15)$$

S-a obținut astfel o generalizare a relației (7), ceea ce permite determinarea duratei de atingere a unui anumit grad de staționaritate ξ în cadrul perioadei de regim tranzitoriu de la pornirea unui proces de rectificare ce se desfășoară într-o coloană cu N talere reale avînd eficiența medie E.

Dacă se înlocuiește în relația anterioară eficiența medie prin raportul N_T/N, se obține expresia echivalentă corespunzătoare:

$$\tau_\xi = \sqrt{\frac{N_T}{N^{1/2}}} \cdot \ln \frac{1}{1 - \xi} \qquad (16)$$

Determinarea unei strategii pentru reducerea duratei regimului tranzitoriu la pornirea proceselor de rectificare

Reducerea duratei regimului tranzitoriu la pornirea coloanelor de rectificare constituie o problemă de importanță economică deosebită prin posibilitățile de creștere a productivității întregului proces tehnologic, ca urmare a atingerii într-un timp mai scurt a valorilor prescrise de funcționare ale parametrilor, precum și prin reducerea corespunzătoare a consumurilor energetice.

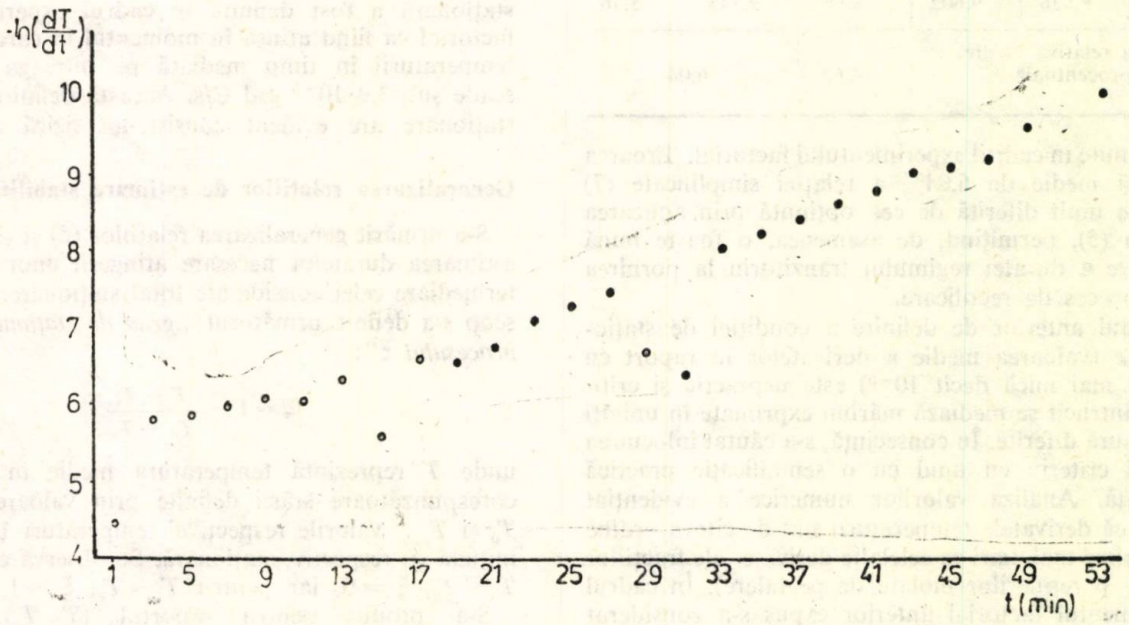


Fig. 2. Testarea relației (11).

Minimizarea duratei regimului tranzitoriu cu ajutorul uneia sau a mai multor variabile de control este o problemă de determinare de politică optimă, în principiu abordabilă printr-una din metodele adecvate, cum este calculul variațional, principiul maximului sau tehnicile numerice de tipul Rayleigh-Ritz [5, 6]. Datorită numărului mare de „restricții locale" (ce corespund cu ecuațiile diferențiale din cadrul modelului prezentat), duratele de calcul sînt uriașe, chiar utilizînd cele mai performante calculatoare actuale. În acest sens, se menționează că pînă în prezent s-au rezolvat probleme de politici optime în care apar doar cîteva restricții locale (maximum 10).

În aceste condiții, s-a căutat să se determine o strategie de reducere a duratei regimului tranzitoriu la pornirea proceselor de rectificare fără a i se impune acesteia cerințe de optim.

Premisa care a condus la strategia propusă în cele ce urmează a constat dintr-un fapt unanim cunoscut din practica exploatării proceselor de rectificare (verificat, așa cum se va vedea, și prin simulare în cadrul acestei lucrări), și anume acela că durata de atingere a regimului staționar la pornire pentru o coloană funcționînd la reflux total, fără alimentări și evacuări, este mult mai redusă decît pentru funcționarea ei obișnuită la un raport de reflux finit. Această observație nu intră în contradicție cu cele anterior expuse, în care durata de staționare este independentă de raportul de reflux, întrucît se considera operarea la rapoarte de reflux finite. Funcționarea la reflux total, fără alimentări și evacuări, este privită în mod uzual ca un caz teoretic. Totuși, în lucrare s-a căutat să se folosească în mod corespunzător respectiva staționarizare rapidă. În acest sens se propune următorul mod de operare:

1) se încarcă talerele și blazul coloanei cu un așa-numit „amestec de pornire", a cărui compoziție este egală cu cea a amestecului care s-ar obține din zestrea talerelor și a blazului în cazul funcționării la regimul staționar urmărit (numărul total de kilomoli din fiecare component rezultă, deci, prin însumarea produselor dintre respectivele fracții molare și reținerile molare ale fiecărui taler, inclusiv blazul, corespunzătoare regimului staționar final);

2) se pornește coloana la reflux total, fără alimentări și evacuări, încălzirea blazului fiind constantă și egală cu cea calculată pentru regimul staționar final; la acest fel nu sînt necesare adaptări constructive speciale pentru aplicarea strategiei propuse;

3) în momentul în care temperaturile din vîrful și blazul coloanei ajung la valori apropiate de cele corespunzătoare regimului urmărit, se deschid debitele de alimentare și evacuare, iar raportul de reflux se modifică la cel al regimului staționar final.

S-a confruntat prin simulare această strategie cu cea practicată industrial, corespunzătoare cazului de referință din [1]. Exemplificarea s-a efectuat ca și în aplicațiile anterioare pentru separarea unui amestec ternar ideal (benzen-toluen-etilbenzen) într-o coloană cu 10 talere sită descrisă în [1]. Compoziția amestecului de pornire calculată în modul anterior expus este pentru cazul cercetat: $x_1 = 0{,}2077$; $x_2 = 0{,}6087$; $x_3 = 0{,}1836$. Simulînd funcționarea la reflux total, s-a obținut că după 2,5 min temperaturile în vîrf și blaz ajung la valori apropiate de cele corespunzătoare regimului staționar final. Din acest moment s-a simulat funcționarea în continuare a coloanei la raportul de reflux constant prestabilit ($R = 3$), cu alimentarea și evacuările corespunzătoare de distilat și reziduu. Se ajunge la regim staționar (media derivatelor temperaturii sub $3{,}9 \cdot 10^{-5}$ °C/s) într-un interval total de timp de 35,5 min. Întrucît în varianta de operare uzuală, simulată în [1], durata regimului tranzitoriu la pornire a fost de 76 min, rezultă că prin strategia de operare propusă s-a obținut

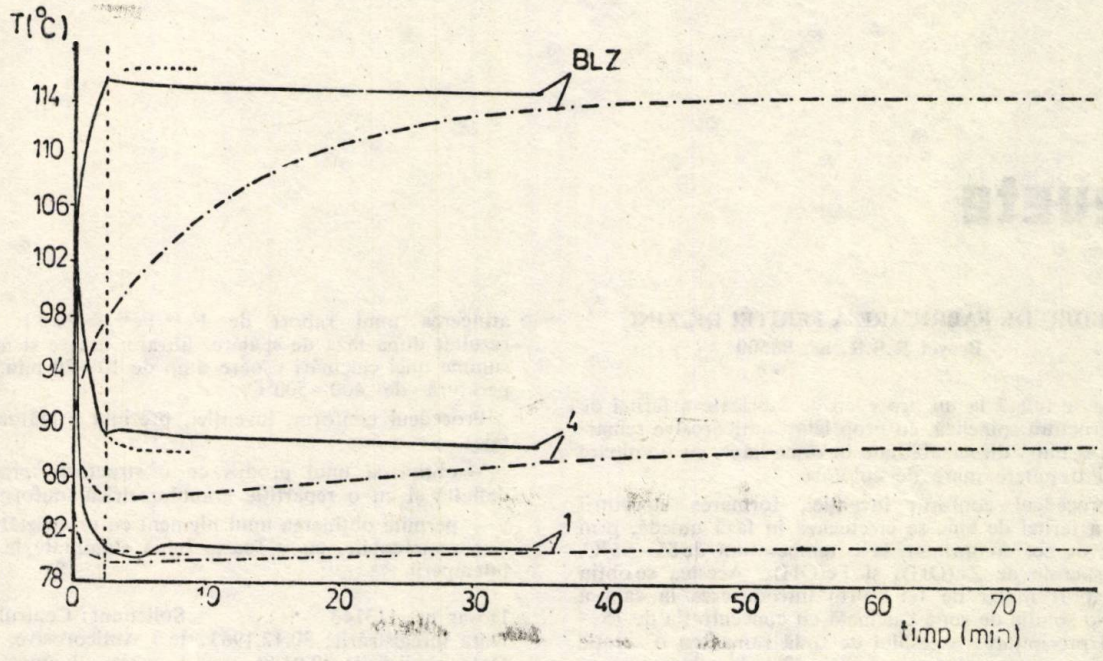


Fig. 3. Reducerea duratei de regim tranzitoriu folosind strategia „reflux total—amestec de pornire" (—), confruntată cu varianta uzuală de operare (—·—·—).

în acest caz o reducere la 47% a respectivului interval. În figura 3 este prezentată evoluția temperaturii în timp pentru blazul, vîrful și talerul de alimentare a coloanei în cazul strategiei propuse și a operării de referință. Linia punctată reprezintă modul în care ar fi evoluat temperatura dacă se continua operarea la reflux total; se observă că se ating condițiile staționare în numai 9 min.

Concluzii

În cadrul lucrării s-au abordat două probleme din domeniul dinamicii proceselor de rectificare, cu implicații practice deosebite: obținerea de relații pentru estimarea duratei regimului tranzitoriu de pornire și propunerea unei strategii de operare pentru accelerarea intrării în regim staționar.

Expresiile originale obținute pentru estimarea duratei regimului tranzitoriu de pornire conțin mărimi ușor disponibile și, în raport cu datele de referință, prezintă o corectitudine remarcabilă. Totuși, sînt necesare pe viitor noi testări, atît prin simulare (cu consumul de timp de calcul corespunzător) cît și prin confruntarea cu date obținute din practica exploatării instalațiilor industriale.

Rezultatele obținute prin aplicarea strategiei propuse pentru reducerea duratei regimului tranzitoriu de pornire fiind doar pentru un singur caz nu pot fi momentan generalizate. În baza considerentelor expuse, este de așteptat ca aplicarea strategiei propuse să conducă oricum la reduceri ale duratei regimului tranzitoriu, însă de mărimi diferite, de la caz la caz. Şi în acest caz sînt necesare investigări suplimentare, atît pe bază de simulare, cît și experimentale în laborator și în instalații industriale. Strategia propusă nu implică pentru aplicare modificări ale instalației sau alte ca egorii de cheltuieli; este necesar doar un vas pentru amestecare, în scopul preparării „amestecului de pornire". Obținerea acestuia nu ridică probleme, oricînd după pornirea inițială a instalației existînd ingredientele necesare în acest scop.

Notații

$c_0 - c_4$ — constante în rel. (4)
E — eficiența medie a talerelor
h_{dev} — înălțimea deversorului, m
k — constantă dinamică globală
N — numărul total de talere reale
N_T — numărul total de talere teoretice
Q_{LF} — debitul volumetric de lichid alimentat, m³/min
t — timpul, min
t_S — durata de timp necesară atingerii regimului staționar, min
T — temperatura medie, °C
T_0 — temperatura medie la momentul inițial, °C
T_S — temperatura medie corespunzătoare regimului staționar, °C
S_t — suprafața talerului, m²
v_b — volumul blazului (efectiv ocupat de lichid), m³
v_t — volumul talerului, m³
ξ — gradul de staționaritate al procesului definit prin rel. (8)
τ — timp adimensional
τ_L — durata medie de staționare a lichidului în coloană, min
τ_S — durata adimensională de timp necesară atingerii regimului staționar
τ — durata adimensională de timp necesară atingerii gradului de staționaritate ξ

Bibliografie

1. WOINAROSCHY, A., Rev. Chim., (București) 37, nr. 8, 1986, p. 697.
2. WOINAROSCHY, A., Rev. Chim., (București) 37, nr. 10, 1986, p. 879.
3. WOINAROSCHY, A., Teză de doctorat, Institutul Politehnic. București, 1985.
4. STRĂTULĂ, C., MARINOIU, V. și SORESCU, G., „Metode și programe de calcul al proceselor de distilare, fracționare și absorbție", Ed. Tehnică, București, 1976.
5. BEVERIDGE, G. S., și SCHECHTER, R. S., „Optimisation-Theory and Practice", Mc. Graw-Hill, New-York, 1970.
6. WOINAROSCHY, A. „Optimizarea proceselor în industria chimică", Ed. Tehnică, București, 1978.

Intrat în redacție: 14. III. 1986

brevete

PROCEDEU DE FABRICARE A FERITEI DE ZINC

Brevet R.S.R. nr. 88500

Invenția se referă la un procedeu de fabricare a feritei de zinc cu structură spinelică, cu proprietăți anticorosive remarcabile, cu o bună dispersabilitate în orice liant, cu o culoare intensă și o putere mare de colorare.

Prin procedeul conform invenției, formarea structurii spinelice a feritei de zinc se efectuează în fază umedă, prin barbotare de aer comprimat, la o temperatură de 85—95°C, într-o suspensie de $Zn(OH)_2$ și $Fe(OH)_2$. Acestea se obțin într-un raport molar de 1 : 2 prin introducerea la cald a ZnO într-o soluție de sodă calcinată cu concentrația de 15—25% și precipitarea excesului de sodă rămas cu o soluție de sulfat feros cu concentrația de 35—40%, la o temperatură de 45—55°C, pH = 7,6—8,4, exces Fe^{+2} maximum 2 g/l $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Faza de oxidare se consideră terminată la atingerea unui raport de Fe^{3+}/Fe^{2+} = 20 : 1. Pigmentul rezultat după faza de spălare, filtrare, uscare și măcinare se supune unei calcinări ușoare timp de 10—20 min, la o temperatură de 400—500°C.

Procedeul conform, invenției, prezintă următoarele avantaje:

— obținerea unui produs cu o structură spinelică bine definită și cu o repartiție granulometrică uniformă;

— permite obținerea unui pigment cu proprietăți anticorosive remarcabile, cu o foarte bună stabilitate la lumină si intemperii.

Dosar nr. 113143
Data înregistrării: 30.12.1983
Data publicării: 30.01.86
Int. Cl.³: C04B35/26

Solicitant: Centrul de Cercetări Anticorosive, Lacuri și Vopsele, București.
Titular: Întreprinderea „Sinteza", Oradea

GRIGORE BOZGA
RAUL MIHAIL

Conducerea optimală a reactoarelor cu deplasare

I. Formularea generală a unei clase de probleme şi soluţicnarea pentru un reactor catalitic cu transfer lateral de căldură

C.Z.: 66.023.23: 66.015.24

Se analizează o categorie de probleme de conducere optimală a reactoarelor chimice cu deplasare, avînd caracteristici lent variabile în timp. Într-o primă particularizare la un reactor catalitic cu transfer lateral de căldură, se calculează evoluţia temperaturii agentului de răcire, care maximizează un indice de performanţă de natură economică.

Several problems are analysed regarding the optimal operation of the plug flow chemical reactors with slowly variable time characteristics. In a first phase, the evolution of the cooling agent temperature is calculated for a wall heat transfer catalytic reactor. The evolution of the temperature of the cooling agent raises to a maximum an economic performance index.

Анализируется категория проблем оптимального управления химическими реакторами с перемещением, имеющими медленно варьирующие во времени характеристики. В одном частном применении в случае каталитического реактора с боковой теплопередачей рассчитывается изменение температуры агента охлаждения, способствующее определить наивысший экономический показатель.

Datorită rolului cheie în desfăşurarea proceselor chimice, operarea cît mai performantă a reactoarelor reprezintă unul din obiectivele importante ale exploatării instalaţiilor din industria chimică.

Tendinţa actuală în operarea utilajelor industriale este de a se trece pe o scară cît mai largă la tehnici superioare de conducere, îndeosebi la conducerea optimală.

Interesul crescut în această direcţie este strîns legat de eforturile care se depun pentru creşterea productivităţii muncii şi este susţinut, atît sub aspect teoretic cît şi sub cel al finalizării practice, de dezvoltarea tehnicii de calcul.

Ca urmare a diversităţii regimurilor de funcţionare, a modelelor prin care sînt reprezentate şi a obiectivelor posibile de urmărit, în domeniul conducerii optimale a reactoarelor chimice, se întîlneşte o varietate largă de probleme [6]. Între acestea, o importanţă aparte o prezintă, ca urmare a răspîndirii industriale, problemele de conducere optimală a reactoarelor catalitice cu strat fix şi, respectiv, a celor de piroliză a hidrocarburilor.

Aceste reactoare funcţionează într-un regim nestaţionar destul de pronunţat, datorită fenomenelor secundare de dezactivare a catalizatorului, în primul caz, şi, respectiv, de depunere a cocsului pe suprafaţa internă a peretelui, în al doilea.

Fenomenele de dezactivare a catalizatorilor şi cocsare a reactoarelor de piroliză duc la scăderea în timp a performanţelor acestor procese, scădere care, în ambele cazuri, se caută a fi compensată prin forţarea progresivă a regimului termic, pe măsură ce aceste fenomene nedorite progresează.

Creşterea temperaturii de lucru are, însă, pe lîngă efectul dorit de intensificare a reacţiei chimice principale, şi un efect nedorit, de intensificare a fenomenelor secundare, ceea ce duce la necesitatea determinării unui compromis care generează o problemă de optimizare a regimului termic pe întreaga perioadă de operare.

Ambele tipuri de reactoare menţionate sînt, în majoritatea cazurilor, suficient de bine reprezentate prin modele de circulaţie ideală cu deplasare (*D*) şi, în consecinţă, prin modele matematice sub formă de ecuaţii diferenţiale cu derivate parţiale, de ordinul I.

Modelele matematice fiind de aceeaşi formă, problemele de conducere optimală ale acestor reactoare sînt soluţionabile prin aceleaşi metode.

Scopul lucrării este de a ilustra prin cîteva exemple, soluţionarea acestor probleme şi potenţialul pe care-l reprezintă în îmbunătăţirea productivităţii proceselor chimice industriale.

I. Modelul matematic al reactorului

Comportarea reactorului este descrisă printr-un model matematic analitic, constituit din ecuaţiile de bilanţ masic, termic şi de impuls, în ipoteza modelului de circulaţie ideală cu deplasare [1]:

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} + \frac{\partial (wC_j)}{\partial x} = -v_{Rj}, \quad j = 1, S \qquad (1)$$

$$\frac{\partial (\rho_g C_p T)}{\partial t} + \frac{\partial (w \rho_g C_p T)}{\partial x} = \sum_{i=1}^{r} (-\Delta H_{Ri}) V_{Ri} -$$

Dr. ing. GRIGORE BOZGA, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.

$$-\frac{4K_T}{d_t}(T - T_a) \tag{2}$$

$$\frac{\partial P}{\partial x} = -\lambda_f \frac{\dot{D}_m^2}{2\rho_g d_t} \tag{3}$$

La aceste ecuaţii, se adaugă o alta, care exprimă dinamica unei caracteristici Ψ a mediului de reacţie:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = g(C_f, T, \Psi) \tag{4}$$

În ecuaţia (4), Ψ reprezintă activitatea catalizatorului pentru reactoarele catalitice, respectiv, grosimea stratului de cocs, în cazul celor de piroliză.

Ecuaţiilor diferenţiale (1)—(4), li se asociază, în mod obişnuit, condiţiile la limită:

$$\begin{aligned} &\text{la } x = 0 \text{ şi } 0 \leqslant t \leqslant t_f,\ C_j = C_{j0}\ j = 1, s \\ &\qquad\qquad T = T_0 \\ &\qquad\qquad P = P_0 \\ &\text{la } t = 0 \text{ şi } 0 \leqslant x \leqslant L,\ \Psi = \Psi_0(x) \end{aligned} \tag{5}$$

Faptul că, atît dinamica dezactivării catalizatorilor, cît şi cea a cocsării reactoarelor de piroliză sînt mult mai lente decît cele ale transformărilor chimice principale în lungul reactorului face ca modelele matematice ale acestei clase de reactoare să poată fi simplificate la forma cvasistaţionară, în care derivatele în raport cu timpul din ecuaţiile (1) şi (2) se neglijează.

Starea reactorului este descrisă prin intermediul valorilor concentraţiilor, temperaturii, presiunii şi, respectiv, ale variabilei Ψ, dependente de coordonatele x şi t.

Ca variabile de comandă, se consideră, de obicei, temperatura agentului termic T_a, debitul masic specific $\dot{D}_m$, coeficientul global de transfer termic (în măsură limitată), precum şi unele din condiţiile iniţiale şi la limită (temperatura de alimentare, distribuţia activităţii catalitice în lungul reactorului, $\Psi_0(x)$ etc.).

Definind vectorii de stare $X = (C_j, T, P, \Psi)^T$ şi de comandă $U = (T_a, \dot{D}_m, K_T \ldots)$, ecuaţiile (1)—(5) pot fi transcrise în forma vectorială:

$$A\frac{\partial X}{\partial \tau} = F\left(X, \frac{\partial X}{\partial z}, U\right) \tag{6}$$

cu condiţiile la limită:

$$z = 0 \quad 0 \leqslant \tau \leqslant 1 \quad X_{(0,\tau)} = V_{(\tau)}, \tag{7a}$$

care pot reprezenta evoluţiile în timp ale debitului, concentraţiilor, temperaturii sau presiunii de intrare în reactor, respectiv:

$$\tau = 0 \quad 0 \leqslant z \leqslant 1 \quad X_{(z,0)} = W_{(z)} \tag{7b}$$

$W_{(z)}$ poate reprezenta, în cazul reactoarelor catalitice, o distribuţie iniţială a catalizatorului în lungul reactorului.

Clasa de reactoare chimice considerate constituie sisteme cu parametri distribuiţi după o singură coordonată spaţială, în regim cvasistaţionar. Matricea A din ecuaţia (6) este de formă patrată cu un singur element nenul.

II. Formularea problemei de conducere optimală şi metoda de soluţionare

Pentru procesul descris prin ecuaţiile (6) şi (7), se defineşte o funcţională—indice de performanţă, de forma generală:

$$I = \int_0^1 \int_0^1 G\left(X, U, \frac{\partial X}{\partial z}\right) dz\, d\tau + \int_0^1 G_1(X_{(z,1)}, W)\, dz + \int_0^1 G_2(X_{(1,\tau)}, V_{(\tau)})\, d\tau \tag{8}$$

şi se propune determinarea comenzilor $U_* \leqslant U_{(z,\tau)} \leqslant U^*$, $W_* \leqslant W_{(z)} \leqslant W^*$, $V_* \leqslant V_{(\tau)} \leqslant V^*$, care, aplicate procesului, asigură maximizarea acesteia.

Durata t_f de acţiune a comenzii se consideră fixată.

Pentru soluţionarea problemei astfel formulată, sînt aplicabile mai multe metode [6]. În această lucrare, se utilizează o metodă de calcul variaţional, preferată datorită caracterului matematic mai riguros şi faptului că, în cele mai multe situaţii, reprezintă un compromis rezonabil între volumul de calcule şi necesarul de memorare.

Condiţiile necesare pentru determinarea comenzilor optime corespunzătoare acestei metode au fost obţinute extinzînd metodele caracteristice sistemelor cu parametri concentraţi, formulate de Pontriaghin, la sisteme cu parametri distribuiţi, în mai multe variante, cu grade diferite de generalitate. Una din cele mai generale formulări a condiţiilor necesare de optim aparţine lui R a y [2].

Aceste condiţii de optim se particularizează, în continuare, la problema formulată anterior. În acest scop, se introduc funcţionalele ajutătoare de tip hamiltonian:

$$\begin{aligned} H &= G(X, U, \dot{X}) + p^T F \\ H_1 &= G_1(X_{(z,1)}, W) + p^T A W \end{aligned} \tag{9}$$

în care $\dot{X} = \partial X/\partial z$, iar p este un vector de aceeaşi dimensiune cu cel de stare X, denumit vector adjunct.

Condiţiile de minimizare a funcţionalei I în raport cu comenzile U, V şi W sînt exprimate prin cerinţe ca:

I)
$$\frac{\partial H}{\partial U}(z,\tau) = 0 \tag{10 a}$$

dacă $U_{(z,\tau)}$ este în interiorul domeniului admisibil sau ca H să fie maxim în raport cu $U_{(z,\tau)}$, dacă acesta este la una din limitele U_* sau U^*.

Dacă U este funcţie numai de τ, condiţia de maximizare este ca:

$$\int_0^1 \frac{\partial H}{\partial U} dz = 0 \tag{10 b}$$

dacă U este în interiorul domeniului admisibil, sau ca $\int_0^1 H dz$ să fie maxim în raport cu U, dacă acesta este la una din limitele admise.

II) $$\frac{\partial H_1}{\partial W} = 0 \qquad (10\ c)$$

$$\frac{\partial G_2}{\partial V} - \frac{\partial H}{\partial \dot{X}}(0,\tau) = 0 \qquad (10\ d)$$

sau ca aceste expresii să fie pozitive dacă comenzile W, V sînt la limitele inferioare.

Vectorul $p_{(z,\tau)}$, care intervine în ecuaţiile necesare deducerii comenzilor optime, se calculează prin integrarea ecuaţiei diferenţiale adjuncte:

$$\frac{\partial (A^T p)}{\partial \tau} = -\frac{\partial H}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial H}{\partial \dot{X}}\right) \qquad (11)$$

cu condiţiile la limită rezultate din ecuaţiile:

$$A^T p_{(z,1)} - \frac{\partial G_1}{\partial X_{(z,1)}} = 0 \qquad (12)$$

dacă valorile stării X la $\tau = 1$ nu sînt precizate, respectiv:

$$\frac{\partial G_2}{\partial X_{(1,\tau)}} + \frac{\partial H}{\partial \dot{X}}(1,\tau) = 0 \qquad (13)$$

dacă nu se precizează valorile vectorului X la $z = 1$.

Condiţiile necesare de maximizare a lui I, exprimate prin ecuaţiile (10)—(16), deşi nu sînt suficiente, permit determinarea unor traiectorii de comandă, ce asigură cel puţin un maxim local.

Determinarea comenzilor optime în cazul modelelor matematice exprimate prin ecuaţiile diferenţiale (1)—(4) nu este posibilă decît prin algoritmi de soluţionare numerică a ecuaţiilor de optim.

Un algoritm avantajos, atît din punctul de vedere al volumului de calcule necesare, cît şi al convergenţei satisfăcătoare, este algoritmul gradientului hamiltonianului în spaţiul comenzilor. Acesta se bazează pe proprietatea comenzilor optime de a extremiza simultan, atît indicele de performanţă, cît şi funcţionalele hamiltoniene H şi H_1 şi constă în corecţia iterativă a comenzilor: $U_{(z,\tau)}$, $V_{(\tau)}$, $W_{(z)}$ pe baza relaţiilor:

$$U^{(k+1)}_{(z,\tau)} = U^{(k)}_{(z,\tau)} + \varepsilon_0 \frac{\partial H^{(k)}}{\partial U}(z,\tau) \qquad (14)$$

sau:

$$U^{(k+1)}_{(\tau)} = U^{(k)}_{(\tau)} + \varepsilon_0 \int_0^1 \frac{\partial H^{(k)}}{\partial U}(z)\,dz \qquad (15)$$

dacă U este funcţie numai de timp, respectiv:

$$V^{(k+1)}_{(\tau)} = V^{(k)}_{(\tau)} + \varepsilon_1 \left[\frac{\partial G_2}{\partial V} - \frac{\partial H}{\partial \dot{X}}\right]^{(k)} \qquad (16)$$

$$W^{(k+1)}_{(z)} = W^{(k)}_{(z)} + \varepsilon_2 \frac{\partial H_1{}^{(k)}}{\partial W} \qquad (17)$$

în care indicii k şi $k+1$ reprezintă iteraţiile de calcul.

Traiectoriile necesare iniţierii calculului iterativ, $U^{(0)}_{(z,\tau)}$, $V^{(0)}_{(\tau)}$, $W^{(0)}_{(\tau)}$, se aleg într-un mod mai mult sau mai puţin arbitrar, în funcţie de volumul de informaţii de care se dispune.

Aplicarea algoritmului constă din parcurgerea următoarelor etape:

1) — se presupune un set de comenzi iniţiale $U^{(0)}_{(z,\tau)}$, $V^{(0)}_{(\tau)}$, $W^{(0)}_{(z)}$, $z \in [0, 1]$, $\tau \in [0, 1]$. Axele de timp şi spaţiu se discretizează în intervale $\Delta\tau$, Δz, realizîndu-se, în acest mod, o reţea de calcul; variabilele de comandă, cît şi cele de stare se precizează prin intermediul valorilor acestora în nodurile reţelei. Se iniţializează $k = 0$;

2) — se integrează ecuaţiile de stare (6)—(7), memorînd valorile variabilelor de stare; se calculează simultan valoarea indicelui de performanţă $I^{(k)}$. La iteraţia $k = 0$, se continuă cu etapa 4). La celelalte iteraţii, se continuă cu etapa 3);

3) — se verifică un criteriu de oprire a calculului iterativ. De exemplu, condiţia de convergenţă a indicelui de performanţă:

$$\frac{\| I^{(k+1)} - I^{(k)} \|}{I^{(k)}} \leqslant \gamma \text{ etc.}$$

Dacă criteriul de oprire nu este satisfăcut, se continuă cu etapa 4).

4) — se integrează ecuaţiile adjuncte (11) cu condiţiile la limită finale (12) şi (13), calculînd, în paralel, derivatele ce apar în relaţiile (11)—(17) şi noile valori ale comenzilor, $U^{(k+1)}$, $V^{(k+1)}$, $W^{(k+1)}$. În această etapă, sînt posibile mai multe proceduri de determinare a paşilor ε_0, ε_1, ε_2 (valori suficient de mici atribuite în mod arbitrar, proceduri de explorare uni- sau multidirecţionale etc.). Se continuă cu etapa (2).

Algoritmul prezentat asigură, în general, o bună convergenţă în primele iteraţii şi o convergenţă mai slabă în regiunea optimului. Pe baza acestui algoritm, a fost realizat un program de calcul a cărui structură generală este prezentată în figura 1.

Pentru integrarea ecuaţiilor de stare şi a celor adjuncte, s-a utilizat metoda caracteristicilor şi algoritmul Runge Kutta de ordinul IV.

Integrarea se efectuează alternativ în lungul axei spaţiale, $z \in [0, 1]$ (pentru ecuaţiile diferenţiale în raport cu variabila z) şi, respectiv, pe un pas de timp $\Delta\tau$ (pentru ecuaţiile diferenţiale în raport cu variabila τ), pînă la epuizarea duratei de operare considerată.

III. Aplicaţie numerică la reactorul catalitic de sinteză a clorurii de vinil

Se soluţionează, în continuare, problema determinării evoluţiei în timp a temperaturii agentului de răcire pentru reactorul de sinteză a clorurii de vinil din acetilenă, corespunzătoare maximizării unui indice de performanţă de natură economică. Problema este analizată şi în lucrările [3, 4], însă în condiţiile utilizării unor valori discutabile pentru unii din parametrii fizici şi de operare.

Principala reacţie chimică ce are loc în reactor este cea de formare a clorurii de vinil:

$$C_2H_2 + HCl \longrightarrow C_2H_3Cl$$

care decurge cu randamente aproape cantitative, în prezenţa clorurii mercurice, impregnată pe un suport de cărbune activ. Reactorul este de tip multitubular, cu transfer lateral de căldură. Temperatura de reacţie este recomandat să se menţină sub 220°C, pentru a evita sublimarea clorurii mercurice şi dezactivarea, în

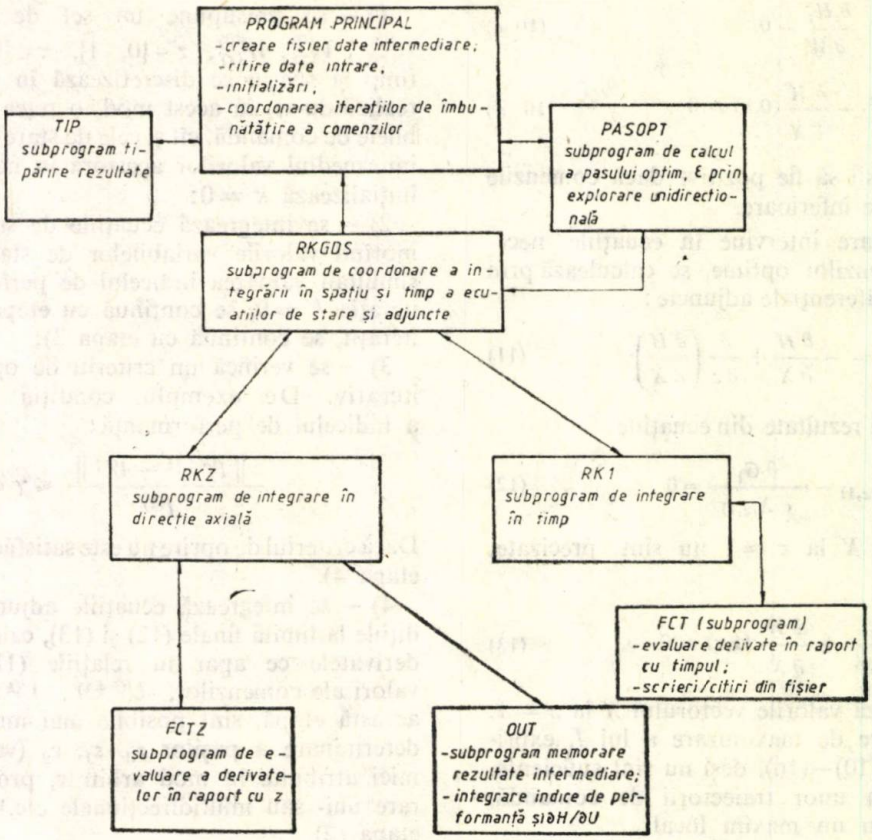


Fig. 1. Structura generală a programului de calcul.

consecinţă, a stratului catalitic. Durata de operare a stratului la o exploatare normală a reactorului este de pînă la 300 de zile [5].

Modelul matematic al reactorului, constituit din ecuaţiile de bilanţ masic, termic şi pierdere de presiune, este de tip cvasiomogen, unidimensional, ideal [1].

Cinetica procesului este descrisă de expresia [3]:

$$v_R = \frac{k_1 p_{C_2H_2} p_{HCl}}{k'_{(T)} + p_{HCl}} \cdot a \qquad (18)$$

Pentru exprimarea cineticii dezactivării catalizatorului se utilizează ecuaţia:

$$\frac{\partial a}{\partial \tau'} = -k_{a(T)} \cdot a \qquad (19)$$

Constantele k, k', k_a se consideră dependente de temperatură prin expresii de tip Arrhenius, în care intervin factorii preexponenţiali k_0, k'_0 şi $k_{a,0}$, respectiv, energiile de activare E_1, E', E_a.

Temperatura agentului termic este considerată aproximativ uniformă în lungul reactorului, astfel încît, în model, apare dependentă numai de timp.

În formularea modelului matematic al reactorului, se consideră valabile ipotezele modelului cvasistaţionar (durata perioadei de operare pe un ciclu de dezactivare, de ordinul sutelor de zile, fiind mult mai mare decît durata de staţionare, de ordinul secundelor).

Introducînd variabilele adimensionale:

$$\tau = t/t_f;\ z = \frac{x}{L};\ x_1 = X_A,\ x_2 = \frac{TR}{E_1};\ x_3 = \frac{P}{P_0};\ u = \frac{T_0 R}{E_1}$$

ecuaţiile de bilanţ masic al acetilenei, termic şi de pierdere de presiune (de tip Ergun) se aduc la forma[6]

$$\frac{\partial x_1}{\partial z} = \frac{b_0}{D_{MA,0}} \frac{\exp\left(-\frac{1}{x_2}\right) a\, x_3^2\, (1 - x_1)(n - x_1)}{(1 + n - x_1)[(k' + p_0 x_3)(n - x_1) + k']} = f_1 \qquad (20)$$

$$\frac{\partial x_2}{\partial z} = \frac{1}{\dot{D}_m\, C_p}\left[b_8\, D_{MA,0} \frac{\partial x_1}{\partial z} - b_3(x_2 - u)\right] = f_2 \qquad (21)$$

$$\frac{\partial x_3}{\partial z} = -b_5 \frac{(1 + n - x_1)\, \dot{D}_m\, x_2}{(26 + 36{,}5\, n)\, x_3} (b_6 + 1{,}75\, \dot{D}_m) = f_3 \qquad (22)$$

iar ecuaţia de dezactivare (19):

$$\frac{\partial a}{\partial \tau} = -\rho \cdot a \exp\left(-\frac{b_7}{x_2}\right) = f_4 \qquad (23)$$

În aceste ecuaţii:

$$b_0 = k_0\, L\, P_0^2;\ b_1 = \frac{E'}{E_1};\ b_3 = 4K_T\, L/d_t;\ b_4 = \frac{S\, E_1}{R\, P_0}$$

$$b_5 = \frac{S\, E_1\, L\, (1 - \varepsilon_s)}{R d_p\, g\, P_0^2\, \varepsilon_s^3};\ \rho = k_{a,0}\, t_f;\ b_6 = \frac{150\, \eta (1 - \varepsilon_s)}{d_p};$$

$$b_7 = \frac{E_a}{E_1};\ b_8 = \frac{(-\Delta\, H_R) R}{E_1}$$

Ecuaţiilor (20)—(23), li se asociază condiţiile la limită:

$$\begin{aligned} &z = 0,\ \tau \in [0,1] && x_{1(0,\tau)} = 0 \\ & && x_{2(0,\tau)} = x_{3(0,\tau)} = 1 \\ &\tau = 0,\ z \in [0,1] && a_{(z,0)} = 1 \end{aligned} \qquad (24)$$

Reacţia chimică de adiţie a HCl la C_2H_2 fiind foarte exotermă, sistemul de reacţie este deosebit de sensibil îndeosebi la variaţia temperaturii. Pe de altă parte, regimul termic de lucru este important şi din punctul de vedere al fenomenului de dezactivare a catalizatorului. Aceste considerente fac ca temperatura agentului termic să constituie variabila de comandă cea mai recomandată pentru controlul procesului.

Pentru sistemul de reacţie descris, se pune deci problema determinării evoluţiei în timp a temperaturii agentului de răcire, $U_* \leqslant U_{(\tau)} \leqslant U^*$, care maximizează beneficiul total pe o perioadă de operare de durată fixă, t_f, prestabilită:

$$I' = S_T \int_0^{t_f} \dot{D}_{MA_0} \left\{ C_0' X_A(L,t) - C_1' [1 - X_A(L,t)] - \right.$$

$$\left. - C_2' [n - X_A(L,t)] - C_3' X_A(L,t) - C_4' X_A(L,t) \right\} \mathrm{d}t \quad (25)$$

Primul termen al integrandului, reprezintă valoarea producţiei de clorură de vinil, iar ceilalţi, cheltuielile aferente separării şi recirculării reactanţilor netransformaţi, respectiv, valorile reactanţilor transformaţi (ultimii doi).

Maximizarea beneficiului astfel definit este echivalentă cu maximizarea indicelui de performanţă:

$$I = \int_0^1 \dot{D}_{MA_0} \left\{ x_{1(1,\tau)} - C_1 [1 - x_{1(1,\tau)}] - C_2 [n - x_{1(1,\tau)}] - \right.$$

$$\left. - C_3 x_{1(1,\tau)} - C_4 x_{1(1,\tau)} \right\} \mathrm{d}\tau = \int_0^1 G_2 (x_{1(1,\tau)}) \, \mathrm{d}\tau \quad (26)$$

Pentru aplicarea metodei de determinare a comenzilor optime prezentată anterior, se particularizează vectorii variabilelor de stare, $X^T = (x_1, x_2, x_3, a)$ şi adjuncte $p^T = (p_1, p_2, p_3, p_4)$, precum şi funcţionalele:

$$H = p_1 \left[-\frac{\partial x_1}{\partial z} + f_1(X,u) \right] + p_2 \left[-\frac{\partial x_2}{\partial z} + f_2(X,u) \right] +$$

$$+ p_3 \left[-\frac{\partial x_3}{\partial z} + f_3(X,u) \right] + p_4 f_4(X,u) \quad (27)$$

$$H_1 = 0$$

Corecţia comenzii (dependentă în acest caz numai de timp) se realizează de la o iteraţie la alta, conform relaţiei (15) în care:

$$\frac{\partial H}{\partial U}(z,\tau) = p_{2(z,\tau)} \frac{b_3}{\dot{D}_m C_p} \quad (28)$$

deci:

$$U_{(\tau)}^{(k+1)} = U_{(\tau)}^{(k)} + \varepsilon_0 \frac{b_3}{\dot{D}_m C_p} \int_0^1 p_{2(z,\tau)}^{(k)} \mathrm{d}z \quad (29)$$

Aceasta presupune integrarea la fiecare iteraţie (k), a sistemului de ecuaţii adjuncte:

$$\frac{\partial p_i}{\partial z} = -\sum_{j=1}^{4} \left(p_j \frac{\partial f_j}{\partial x_i} \right), \quad i = 1, 3 \quad (30)$$

$$\frac{\partial p_4}{\partial \tau} = -\sum_{j=1}^{4} \left(p_j \frac{\partial f_j}{\partial a} \right) \quad (31)$$

cu condiţiile la limită (12) şi (13), care devin:

la $\tau = 1$, $z \in [0, 1]$, din particularizarea ec. (12):

$$p_4(z, 1) = 0$$

la $z = 1$, $\tau \in [0, 1]$, din particularizarea ec. (13):

$$p_1(1,\tau) = \dot{D}_{MA_0} (1 + C_1 + C_2 - C_3 - C_4) \quad (32)$$

$$p_2(1,\tau) = p_3(1,\tau) = 0$$

Pentru soluţionarea numerică a problemei, a fost utilizată metoda de gradient şi programul de calcul expuse anterior. Calculele au fost efectuate în dublă precizie. La fiecare iteraţie de îmbunătăţire a comenzii pentru pasul ε_0, a fost determinată valoarea optimă (ce maximizează indicele de performanţă), printr-o procedură de exploatare unidirecţională.

Valorile parametrilor modelului matematic utilizate în calcule, ce corespund condiţiilor uzuale industriale, sînt prezentate în tabelul 1 [5]. Iteraţia iniţială ($k = 0$) corespunde unei valori constante în timp a agentului termic (100°C). Evoluţiile corespunzătoare ale conversiei acetilenei, temperaturii şi activităţii catalitice sînt prezentate în figurile 2—5.

Tabelul 1

PARAMETRII CONSTRUCTIVI ŞI DE OPERARE AI REACTORULUI

Denumire	Simbol	Valoare	UM
Raport molar HCl:C_2H_2	n	1	
Debitul masic specific	$\dot{D}_m$	0,07	kg/m²s
Temperatura de alimentare	T_0	323	K
Presiunea de alimentare	P_0	1,5	atm
Coeficient de transfer termic	K_T	$5{,}5 \cdot 10^{-3}$	kcal/m²sK
Înălţimea stratului catalitic	L	3	m
Diametrul particulei de catalizator	d_p	$6{,}25 \cdot 10^{-3}$	m
Fracţia de goluri a stratului	ε_s	0,6	
Viscozitatea medie a amestecului gazos	η	$2 \cdot 10^{-5}$	kg/ms
Durata operării stratului	τ_f	200	zile
Energii de activare	E	6 000	kcal/kmol
— desorbţie HCl	E'	7 700	kcal/kmol
— sublimare Hg_2Cl_2	E_a	14 000	kcal/kmol
Factori preexponenţiali	k_0	$0{,}13 \cdot 10^5$	moli/m³s
	k_0'	1 544,44	atm
	$k_{a,0}$	$3{,}12 \cdot 10^5$	zi^{-1}
Entalpia de reacţie	ΔH_R	−26	kcal/mol

Conversia acetilenei scade ca urmare a dezactivării catalizatorului, de la valoarea iniţială, practic egală cu unitatea, la valoarea finală, 0,96 (fig. 2).

Temperatura de reacţie prezintă un maxim, iniţial foarte accentuat, situat în imediata vecinătate a intrării în strat, după care se aplatizează, deplasîndu-se spre ieşire (fig. 3). În a doua jumătate a intervalului de operare, evoluţia temperaturii în lungul reactorului prezintă două puncte de maxim, ca urmare a activităţii catalizatorului, ce prezintă un minim în lungul stratului (fig. 4).

Calculul de determinare a comenzii optime a dus după 4 iteraţii la evoluţia crescătoare în timp, prezentată în figura 5.

Aceasta are ca efect o uşoară scădere a temperaturii de reacţie pe prima parte a intervalului de operare, urmată de o creştere a acesteia (faţă de cea corespunzătoare comenzii iniţiale), în a doua parte a acestui interval. Consecinţa este o creştere a conversiei finale a acetilenei, realizată în reactor, de la 96 la 99%, ca

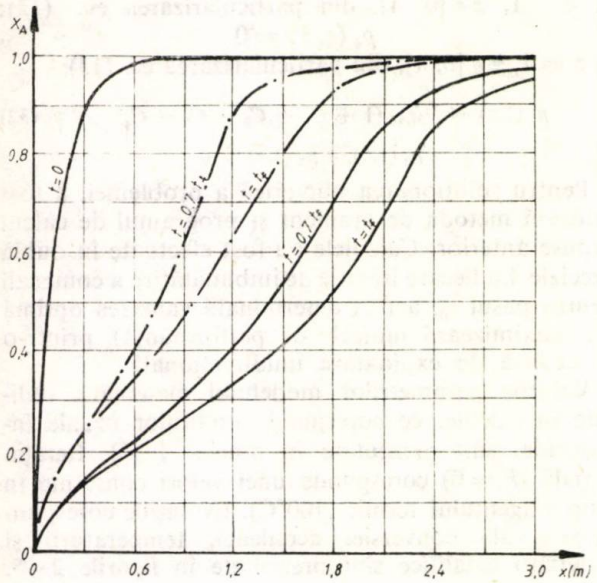


Fig. 2. Profile de conversie în reactor:
— comandă inițială; —·— comandă optimă.

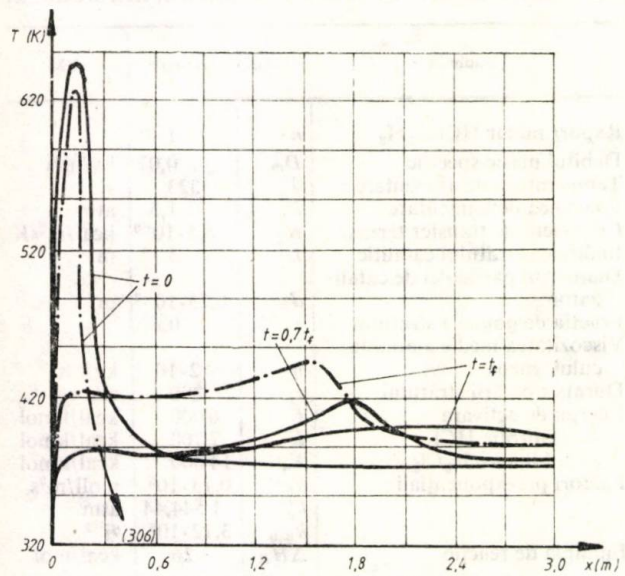


Fig. 3. Evoluții ale temperaturii de reacție:
— comandă inițială; —·— comandă optimă.

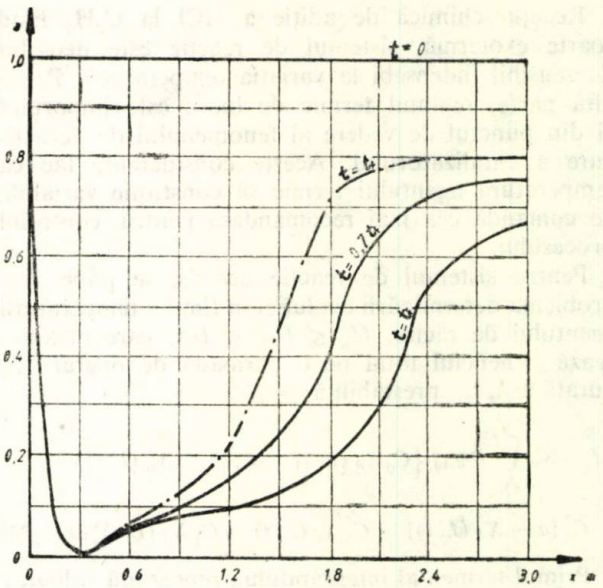


Fig. 4. Evoluția activității catalitice:
— comandă inițială; —·— comandă optimă.

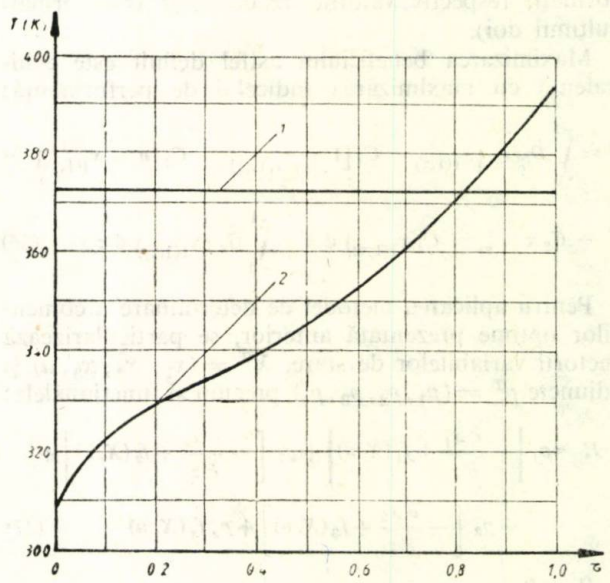


Fig. 5. Evoluții în timp ale temperaturii agentului termic:
1 — inițială; *2* — optimă.

urmare a unei dezactivări mai puțin pronunțate a stratului catalitic, ceea ce corespunde unei îmbunătățiri a indicelui de performanță de aproximativ 1,5%. Convergența algoritmului s-a dovedit ridicată, optimul fiind practic atins după primele două iterații.

Îmbunătățirea regimului de operare ar putea fi continuată luînd în considerare și alte variabile de comandă (distribuția inițială a catalizatorului în lungul stratului, debitul de alimentare, temperatura de alimentare etc.) [3], sau îmbunătățind modelul matematic prin perfecționarea expresiei cinetice, respectiv a modelului fizic al reactorului.

IV. Concluzii

Problemele de conducere optimală a reactoarelor chimice cu deplasare presupun aplicarea teoriei conducerii optimale a sistemelor neliniare cu parametri distribuiți și pot fi soluționate doar prin metode numerice, chiar în condițiile simplificatoare ale modelului de circulație ideală.

În lucrare, s-a formulat o problemă de conducere optimală aplicabilă reactoarelor catalitice cu strat fix și a celor de piroliză a hidrocarburilor, reactoare care funcționează în regim nestaționar, ca urmare a dezactivării, respectiv, cocsării peretelui.

Particularizarea pentru reactorul catalitic de sinteză a clorurii de vinil ilustrează posibilitatea menținerii conversiei acetilenei la valori ridicate pe întreaga perioadă de operare, prin intermediul temperaturii agentului termic. Rezultatele pot fi în continuare îmbunătățite, luînd în considerare și alte variabile de comandă, sau perfecționînd modelul matematic al reactorului.

Notații

C_j — concentrația unei specii chimice j;
v_{Rj} — viteza de reacție raportată la reactantul j;

w — viteza fictivă de curgere a amestecului de reacţie;
C_p, ϱ_g — căldura specifică şi, respectiv, densitatea amestecului de reacţie;
ΔH_{Ri}, v_{Ri} — variaţia de entalpie, respectiv, viteza echivalentă, pentru reacţia i;
T_a — temperatura agentului termic;
p, T — presiunea, respectiv, temperatura de reacţie;
λ_f — factor de frecare;
D_{MA_0} — debitul molar specific de acetilenă în alimentare;
X_A — conversia acetilenei;
C_0', C_1', C_2', C_3', C_4' — costuri specifice în expresia indicelui de performanţă;
L — lungimea stratului catalitic;
x, t — coordonate dimensionale de lungime, respectiv, timp;
z,τ — idem, adimensionalizate: $z=\frac{x}{L}$, $\tau=\frac{t}{t_f}$;
U_*, U^*, V_*, V^*, W_*, W^* — valori extreme admise, pentru variabilele de comandă.

Bibliografie

1. MIHAIL, R., şi MUNTEANU, O., „Reactoare chimice", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1984.
2. RAY, W. H., şi SZEKELY, J., „Process Optimization", Wiley, Interscience Publ. 1973.
3. OGUNYE, A. F., şi RAY, W. H., Ind. Engng. Chem., Proc. Des. Dev., 9, 1970, p. 619.
4. BUZZI-FERRARIS, G., FACCHI, E., FORZATTI, P. şi TRONCONI E., Ind. Engng. Chem., Proc. Des. Dev., 23, 1984, p. 126.
5. VELEA, I., şi MIHAIL, R., „Tehnologia sintezei monomerilor", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1966.
6. BOZGA, G., „Controlul optimal al reactoarelor chimice", Teză de doctorat, IPB, 1985.

Intrat în redacţie: 22. V. 1986

recenzii

* * * Konstruirovanie i raşciet maşin himiceskih proizvodstv. **Construcţia şi calculul maşinilor industriei chimice,** editor E. E. KOLMAN-IVANOV. Ed. Maşinostroenie, Moscova, 1985, 406 pag.

Conceput pe baza lecţiilor ţinute în cadrul pregătirii studenţilor în specialitatea Utilaj chimic, volumul prezintă elementele necesare pentru analiza funcţionalităţii şi a posibilităţilor de proiectare a principalelor elemente constructive ale maşinilor analizate.

Capitolul întîi este destinat familiarizării cu componentele principale ale maşinilor şi cu rolurile lor funcţionale, corelate cu scopul tehnologic, în vederea etapizării proiectării şi a scoaterii în evidenţă a elementelor specifice cele mai reprezentative. Exemplele de modelare fizică şi matematică, exprimate în acest context, deşi cu caracter general, oferă posibilităţi de analiză a performanţelor, eventual de optimizare a lor. În aceeaşi ordine de idei, se reliefează metodele uzuale de testare a utilajelor.

Capitolul al doilea redă principiile de bază ale proiectării maşinilor industriei chimice. Exprimînd aspectele tehnice şi economice, în contextul unei fabricări îngrijite, a unei amplasări corecte şi a unei exploatări judicioase a maşinii analizate, autorii scot în evidenţă şi efectul aspectului exterior plăcut. Prezentînd metodele uzuale de proiectare, nu se neglijează automatizarea acestei operaţii, optimizarea valorilor parametrilor funcţionali, avînd în atenţie standardizarea, tipizarea şi modularea, în ideea realizării unei eficiente interschimbabilităţi a subansamblurilor.

Capitolul al treilea se referă la elementele de dinamică a maşinilor, indicîndu-se datele corespunzătoare de calcul şi metodele de echilibrare statică şi dinamică. Tabelar se prezintă modul de calcul al rigidităţii globale a unor elemente constructive frecvent întîlnite în construcţia de maşini.

Formularea matriceală a problemei expuse face posibilă transpunerea în limbaj de calculator, sugestivă fiind, în acest sens, organigrama prezentată de autori. La calculul pulsaţiilor proprii ale arborilor se iau în calcul efectele introduse de forţele axiale, de momentele giroscopice, de momentele de torsiune, în vederea stabilirii cît mai precise a valorii mărimii studiate. Se analizează atît vibraţiile torsionale cît şi cele longitudinale. Ultima parte a capitolului este afectată calculului elementelor constructive de amortizare a maşinilor.

Capitolul al patrulea prezintă materiale uzuale de construcţie, date privînd realizarea batiurilor maşinilor, efectul temperaturii asupra elementelor de strîngere şi soluţii constructive privind fixarea utilajelor pe fundaţii, cît şi construcţia şi calculul recipientelor sub presiune. Paginile următoare sînt destinate corpurilor cu pereţi groşi, asamblărilor cu flanşe şi altor etanşări statice şi dinamice.

Capitolul al cincilea oferă date privind caracteristicile fizico-mecanice ale mediilor tehnologice (lichide, emulsii, suspensii, materiale poligranulare) uzuale. Capitolul al şaselea prezintă construcţia şi calculul maşinilor pentru măcinarea materialelor solide (concasoare cu fălci, concasoare conice, concasoare cu cilindri, concasoare şi mori cu ciocane, mori tubulare şi mori vibratoare, colerganguri). Capitolul al şaptelea este destinat maşinilor pentru clasarea materialelor poligranulare, prezentînd tipurile convenţionale de site, calculul probabilităţii de trecere la cernerea prin aruncarea şi prin lunecarea materialului. Se trece apoi la studiul ciururilor oscilante şi al celor vibratoare. Se oferă date privind funcţionarea şi utilizarea separatoarelor centrifugale pentru praf.

Capitolul al optulea are în vedere studiul amestecătoarelor, al alimentatoarelor şi al dozatoarelor pentru materiale granulare. Se prezintă amestecătoare cu acţiune periodică şi cu acţiune continuă. Se realizează o introducere în optimizarea circulaţiei amestecului. Ultima parte a capitolului se referă la construcţia şi calculul producţiei alimentatoarelor şi a dozatoarelor.

În capitolul al nouălea se expune construcţia agitatoarelor pentru lichide şi calculul acestora pe baza relaţiilor criteriale cunoscute. Modelarea procesului se face luînd în discuţie criteriul Reynolds, paginile următoare avînd ca obiect calculul puterii necesare acţionării şi calculul arborelui pentru acţionare.

Filtrele pentru suspensii fac obiectul capitolului al zecelea, făcîndu-se mai întîi o clasificare după criterii constructiv-funcţionale. După expunerea detaliilor constructive se trece la indicarea calculelor mecanice specifice.

Centrifugele fac obiectul capitolului al unsprezecelea. După clasificarea acestora, se prezintă expresiile de calcul al producţiei centrifugelor pentru sedimentare şi a celor filtrante. Pe baza criteriului energetic, se prezintă expresiile puterii necesare acţionării. În finalul capitolului, se dau indicaţii sumare pentru evaluarea stărilor de tensiuni şi de deformaţii în zonele de concentrare a tensiunilor. Ultimul capitol al lucrării se ocupă de construcţia şi elementele de calcul al agregatelor cu tambur rotativ.

Anexele prezentate de autori aduc un sprijin necesar şi util în calculele cerute de proiectarea maşinilor studiate în volumul de faţă.

Prin modul de organizare şi prin conţinut, lucrarea se recomandă studenţilor ce se pregătesc în domeniul utilajului tehnologic chimic (profil mecanic şi mecanochimic) şi specialiştilor din compartimentele de proiectare, de fabricare sau de exploatare a utilajelor reprezentative ale industriilor de proces.

R. I. IATAN

DAN FLORIN ANGHEL
MARIETA BALCAN
ANCA VOICU
MIHAI ELIAN

Analiza nonilfenolului etoxilat cu ajutorul cromatografiei de lichide în fază normală

C.Z.: 543.544:547:547.562

Nonilfenolii polietoxilați au fost analizați prin intermediul unei coloane de silice modificată chimic prin tratare cu aminopropildietoxisilan, eluînd în gradient liniar de la 5 la 50% B în 40 min. Solventul A a fost n-hexanul, conținînd 20% vol. tetrahidrofuran, iar solventul B, izopropanolul cu 10% vol. apă. Identificarea compușilor separați s-a făcut cu nonilfenol etoxilat omogen, cu trei moli de etilenoxid. Metoda a permis separarea, identificarea și dozarea compușilor din produsele rezultate la etoxilarea nonilfenolului, putîndu-se determina distribuția oligomerilor și gradul de etoxilare mediu real.

Polyoxyethylene nonylphenols were analyzed by using an aminopropyldiethoxysilan chemically modified silica column with gradient elution from 5% to 50% B in 40 minutes. The solvent A was n-hexane containing 20% (v.) tetrahydrofuran whereas the B one, isopropanol with 10% (v.) water. Identification of the separated compounds was made with a threeoxyethylene nonylphenol standard The method allowed baseline separation, identification and dosing of alkylphenoxy polyoxyethylene surfactants. Oligomer distribution and real average ethoxylation degree were also determined.

Полиэтоксилированные нонилфенолы анализировались с помощью колонны с кремнеземом, химически модифицированным обработкой аминопропилдиэтоксисиланом, с элюцией в линейном градиенте от 5 до 50% за 40 мин. Растворитель А был н-гексан с 20% об. тетрагидрофурана, а растворитель В — изопропанол с 10% об. воды. Идентификация разделенных соединений осуществлялась с помощью гомогенного этоксилированного нонилфенола, с тремя молями этиленоксида. Метод позволил разделение, идентификацию и дозировку соединений в продуктах этоксилирования нонилфенола, предоставляя возможность определить распределение олигомеров и среднюю реальную степень этоксилирования.

În cadrul substanțelor tensioactive neionice, ponderea o dețin acelea care au gruparea hidrofilă formată din lanțul polietilenoxidic. Industrial, ele se obțin prin etoxilarea compușilor cu o grupare oxidril liberă (alchilfenoli, alcooli grași etc.). Cu toate că, în timpul sintezei, raportul dintre reactanți se menține constant, totuși, produsul de reacție este format dintr-un amestec complex de oligomeri cu grade de etoxilare diferite. Astfel, analizînd nonilfenolul etoxilat cu 15 moli etilenoxid, s-a demonstrat că el conține un amestec de oligomeri cu grade de etoxilare cuprinse între 5 și 26 [1].

Proprietățile și domeniile de aplicare ale produselor etoxilate depind de gradul de etoxilare mediu real și de dispersia oligomerilor. În vederea depistării și eliminării anomaliilor survenite în procesul de producție, este necesară o caracterizare completă a acestor compuși, folosind metode de analiză adecvate. În ultimii ani, eforturile îndreptate în acest sens au fost considerabile. După cum rezultă dintr-o statistică recentă [2], din totalul lucrărilor apărute după 1970 în domeniul substanțelor tensioactive, aproximativ 10% sînt dedicate anual metodelor de analiză.

Pentru produsele etoxilate, cea mai bună metodă de analiză este cromatografia de lichide (de înaltă performanță). Alte tehnici cum ar fi de exemplu, cromatografia de gaze sînt aplicabile numai compușilor cu grade mici de etoxilare (maximum 5) datorită volatilității limitate. Cromatografia de lichide (de înaltă performanță) permite o caracterizare completă a produselor, deoarece se determină concomitent și cu mare precizie numărul compușilor din probă, gradul de etoxilare mediu real și distribuția oligomerilor. În plus, durata unei analize atît de complexe nu depășește o oră. În general, compo-

Dr. chim. DAN FLORIN ANGHEL și chim. MARIETA BALCAN, ICECHIM—București. Centrul de Chimie Fizică.
Dr. ing. ANCA VOICU și dr. ing. MIHAI ELIAN, ICECHIM—București. Centrul de Chimie Organică.

nenţii amestecului sînt separaţi în funcţie de gradul de etoxilare [1—20], gruparea hidrofobă neexercitînd nici un efect asupra procesului cromatografic. De curînd, s-a reuşit însă şi separarea alcoolilor graşi etoxilaţi, în funcţie de numărul atomilor de carbon din gruparea alchil, eluţia nefiind influenţată în acest caz de gruparea polioxietilenică [20, 21]. Fazele staţionare folosite au fost dintre cele mai diverse. Astfel, s-au utilizat: silicea [3—5, 9, 14, 16, 18], silicea modificată chimic cu caracter semipolar [1—3, 5, 14, 20] sau nepolar [7, 10, 19, 20], precum şi schimbătorii de ioni pe bază de silice [15]. Cu puţine excepţii [12, 15, 20], eluţia s-a făcut în gradient, iar identificarea etoximerilor separaţi s-a realizat cu ajutorul unor etaloane cu grade de etoxilare bine definite. Rezultate bune s-au obţinut în special pentru produsele cu grade de etoxilare mai mici de 20.

În continuare, se prezintă rezultatele obţinute la analiza unor nonilfenoli etoxilaţi industrial prin intermediul cromatografiei de lichide de înaltă performanţă.

Partea experimentală

Determinările au fost efectuate pe un cromatograf de lichide Hewlett-Packard, model 1084 B, prevăzut cu detector UV cu lungime de undă variabilă. Condiţiile de lucru au fost aproximativ identice cu cele descrise în literatură [3, 6]. S-a lucrat pe coloană de silice modificată chimic prin tratare cu aminopropildietoxisilan (HP—NH_2). Dimensiunea particulelor umpluturii a fost de 10 μm, iar dimensiunile coloanei de 200×4,6 mm. Coloana a fost termostatată la temperatura de 40°C, iar detecţia s-a făcut la 280 nm.

Pentru eluare s-au folosit următorii solvenţi:
A: *n*-hexan—tetrahidrofuran 80 : 20 (vol.);
B: izopropanol—apă 90 : 10 (vol.).

n-Hexanul şi tetrahidrofuranul au fost purificaţi prin distilare şi trecere printr-o coloană umplută cu silicagel. Puritatea lor a fost atestată prin absenţa din spectrul UV a impurităţilor. Izopropanolul p.a. a fost folosit ca atare, fiind lipsit de impurităţi care absorb în UV. Apa întrebuinţată a fost cea distilată.

Eluţia s-a făcut în gradient plecînd de la 5% B şi ajungînd la 50% B în 40 min. Debitul eluentului a fost de 1 ml/min.

Soluţiile de analizat au avut o concentraţie de 0,1%, probele fiind dizolvate în solventul A. Volumul injectat a fost de 20 μl.

Rezultate şi discuţii

După cum s-a menţionat [1], numărul oligomerilor dintr-un produs etoxilat industrial este considerabil. Pe de altă parte, componenţii au, în general, o comportare cromatografică foarte asemănătoare, ceea ce complică şi mai mult analiza unor astfel de produşi.

În cromatografia de lichide, se întrebuinţează adesea procedeul modificării continue a compoziţiei fazei mobile. Aceasta asigură atît îndepărtarea tuturor componenţilor din coloană, cît şi optimizarea analizei sub aspectul duratei ei. De aceea, pentru analiza unor amestecuri atît de complexe cum sînt şi cele ale nonilfenolilor etoxilaţi industrial s-a apelat la cromatografia de lichide cu eluţie în gradient.

O caracterizare completă a amestecurilor supuse analizei se obţine numai dacă oligomerii care diferă între ei printr-o singură unitate etilenoxid sînt perfect separaţi. Deoarece nonilfenolii etoxilaţi absorb puternic în domeniul UV al spectrului, detecţia lor se poate face în acest mod. În plus, datorită faptului că ei conţin aceeaşi grupare cromoforă, coeficienţii molari de extincţie pot fi consideraţi constanţi în seria oligomerilor nonilfenolilor etoxilaţi [1, 8]. În aceste condiţii, ariile maximelor sînt proporţionale cu fracţiile molare ale oligomerilor, metoda putînd fi deci folosită pentru determinarea cantitativă a distribuţiei oligomerilor şi a gradului de etoxilare mediu real.

Metoda a fost pusă la punct pentru analiza unor nonilfenoli etoxilaţi cu 4 şi, respectiv, 6 moli de etilenoxid (notate cu NF_4 şi NF_6). Ea dă rezultate bune şi în cazul unor produse cu grade de etoxilare mai mari (8, 10 şi 15). Din păcate, nu acelaşi lucru se poate spune despre produsele cu grade de etoxilare mari ($n = 30$).

În figura 1, este prezentată cromatograma nonilfenolului etoxilat cu 4 moli etilenoxid obţinut industrial. Se observă că produsul conţine un număr mare de oligomeri. Dintre aceştia, 13 sînt detectabili în mod direct, iar 4 sînt în urme. Rezoluţia este foarte bună, componenţii fiind separaţi pînă la linia de bază. De asemenea, gradientul a fost foarte bine ales, oligomerii fiind eluaţi la intervale de timp practic constante.

Identificarea oligomerilor separaţi s-a făcut cu ajutorul unei probe de NF_3 etoxilat omogen special sintetizat şi purificat în acest scop. Cromatograma acestui produs prezintă un singur vîrf la un timp de retenţie egal cu 5,31 min. Aceasta denotă o puritate avansată a produsului şi posibilitatea folosirii lui ca etalon.

Identificarea indubitabilă a compuşilor separaţi din probele etoxilate industrial s-a făcut prin introducerea etalonului în ele, urmată de recromatografiere. Rezultatele obţinute pentru NF_4 sînt prezentate

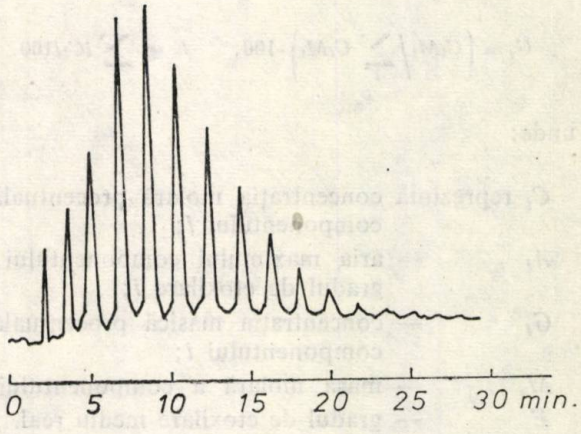


Fig. 1. Cromatograma nonilfenolului etoxilat cu patru moli etilenoxid. Eluţie în gradient de la 5 la 50% *B* în 40 min. Solventul *A*: 20% THF în *n*-hexan, solventul *B*: 10% apă în izopropanol. Detecţie în UV la 280 nm. Debit eluent : 1 ml/min.

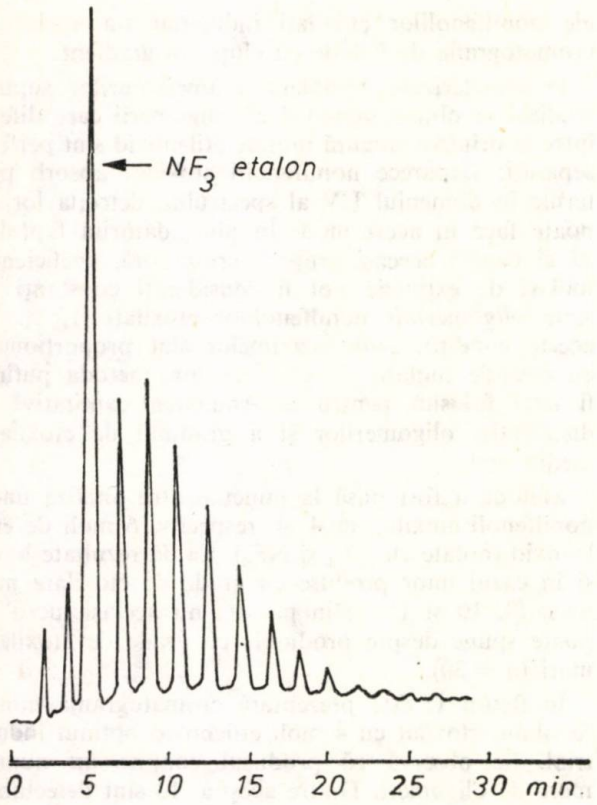


Fig. 2. Cromatograma nonilfenolului etoxilat cu patru moli de etilenoxid, la care s-a adăugat NF_3 etalon. Condiții de lucru identice cu cele din figura 1.

în figura 2. În mod similar, s-a procedat și cu proba de NF_6 (fig. 3). Prin compararea cromatogramelor, observînd maximul care a crescut la adăugarea etalonului, s-a putut stabili numărul unităților de etilenoxid corespunzătoare fiecărui oligomer separat. Din ariile maximelor cromatografice, s-au calculat concentrațiile molare și apoi cele gravimetrice ale fiecărui etoximer în parte. Tot pe această cale, s-a putut determina gradul de etoxilare mediu real. Calculele s-au efectuat cu ajutorul următoarelor relații:

$$C_i = \left(A_i \Big/ \sum_i A_i\right) \cdot 100;$$

$$G_i = \left(C_i M_i \Big/ \sum_i C_i M_i\right) \cdot 100; \qquad E = \sum_i iC_i/100$$

unde:

C_i reprezintă concentrația molară procentuală a componentului i;
A_i — aria maximului componentului cu gradul de etoxilare i;
G_i — concentrația masică procentuală a componentului i;
M_i — masa molară a componentului i;
E — gradul de etoxilare mediu real.

Rezultatele sînt prezentate în tabelele 1 și 2, iar curbele de distribuție a oligomerilor din cele două probe în figura 4.

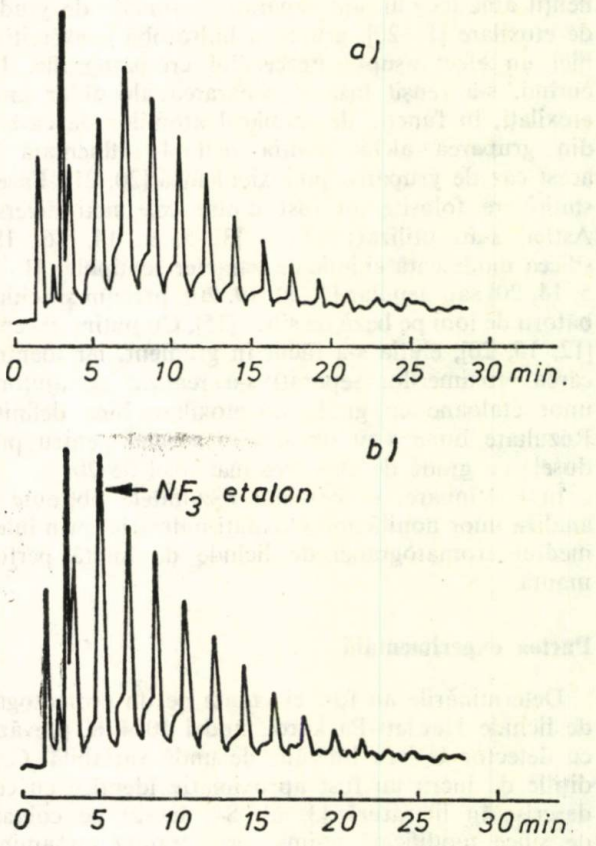


Fig. 3. Cromatograma NF_6 etoxilat industrial *(a)* și a aceluiași produs după adăugarea etalonului de NF_3 *(b)*. Condiții de lucru similare cu cele din figura 1.

Deși probele de NF_4 și NF_6 studiate nu sînt reprezentative pentru producția industrială curentă, totuși potențialul metodei de analiză folosite este bine reliefat. În acest sens, se pot face următoarele observații:

— rezoluția cromatografică este bună, oligomerii care diferă printr-o singură unitate de etilenoxid sînt bine separați;

— identificarea gradelor de etoxilare cu ajutorul etalonului de nonilfenol trietoxilat este simplă și sigură;

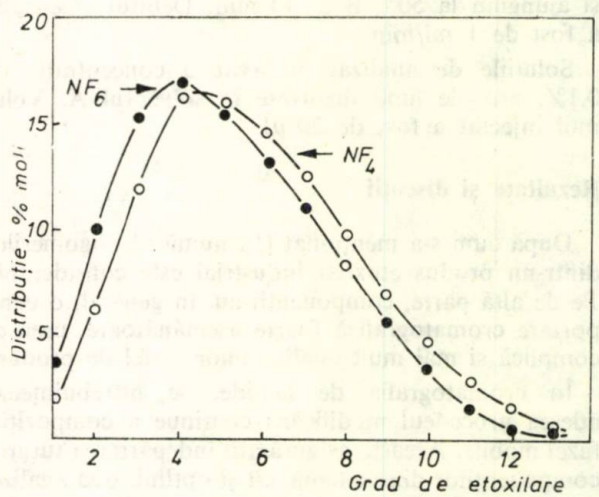


Fig. 4. Distribuția oligomerilor în funcție de gradul de etoxilare.

Tabelul 1

DISTRIBUȚIA OLIGOMERILOR ȘI GRADUL DE ETOXILARE MEDIU REAL PENTRU NONILFENOLUL TETRAETOXILAT INDUSTRIAL

Grad etoxilare	Arie	Distribuție oligomeri		Grad etoxilare × × fr. molară
		% moli	% greutate	
1	79 100	1,68	0,93	0,02
2	263 800	5,61	3,62	0,11
3	523 200	11,12	8,21	0,33
4	725 200	15,42	12,80	0,62
5	720 600	15,32	14,13	0,77
6	655 600	13,94	14,14	0,84
7	563 200	11,98	13,26	0,84
8	434 300	9,23	11,07	0,74
9	308 200	6,55	8,46	0,59
10	202 600	4,31	5,96	0,43
11	121 900	2,59	3,83	0,29
12	70 340	1,50	2,35	0,18
13	35 000	0,74	1,24	0,10
Suma:	4 703 040	100,00	100,00	5,84

Grad de etoxilare mediu real=5,84 moli EO/NF.

Tabelul 2

DISTRIBUȚIA OLIGOMERILOR SI GRADUL DE ETOXILARE MEDIU REAL PENTRU NONILFENOLUL HEXAETOXILAT INDUSTRIAL

Grad etoxilare	Arie	Distribuție oligomeri		Grad etoxilare × × fr. molară
		% moli	% greutate	
1	90 140	3,33	1,95	0,03
2	251 200	9,27	6,34	0,19
3	389 080	14,36	11,23	0,43
4	439 780	16,23	14,28	0,65
5	400 380	14,78	14,45	0,74
6	347 390	12,82	13,79	0,77
7	287 910	10,63	12,47	0,74
8	213 250	7,87	10,00	0,63
9	148 650	5,49	7,51	0,49
10	84 530	3,12	4,58	0,31
11	31 240	1,15	1,80	0,13
12	15 440	0,57	0,95	0,07
13	10 040	0,37	0,65	0,05
Suma:	2 709 030	100,00	100,00	5,23

Grad de etoxilare mediu real=5,23 moli EO/NF.

— în cromatogramele produsului NF_6, se observă că fiecare maxim cromatografic este precedat de unul mai mic. Acest fapt se datorește prezenței izomerului orto în cantitate ceva mai mare în nonilfenolul cu care s-a lucrat. Nu același lucru se poate spune despre proba de NF_4, de unde rezultă că cele două produse au fost sintetizate plecînd de la nonilfenol cu conținut diferit în izomer orto;

— deși în sinteză s-au introdus 4 și, respectiv, 6 moli de etilenoxid, produsul de reacție conține, în ambele cazuri, oligomeri cu grade de etoxilare cuprinse între 1 și 13. Maximele se găsesc la grade de etoxilare cuprinse între 4 și 5, iar distribuția oligomerilor corespunde calitativ unei curbe de tip Poisson, fapt menționat și în literatură [1, 9];

— din motive necunoscute, produsul NF_6 are un grad de etoxilare mediu real mai mic decît NF_4 (tabelele 1 și 2 și fig. 4). Deși acest lucru nu este semnificativ în acest stadiu al lucrărilor, el reflectă faptul că anumite deficiențe survenite în procesul de fabricație a nonilfenolilor polietoxilați pot fi ușor detectate prin această metodă.

În concluzie, cromatografia de lichide de înaltă performanță permite separarea, identificarea și dozarea compușilor din amestecurile rezultate la etoxilarea industrială a nonilfenolului. De asemenea, se poate determina dispersia etoximerilor și gradul de etoxilare mediu real, metoda fiind utilă pentru dirijarea procesului industrial de sinteză.

Bibliografie

1. ROTHMAN, A. M., J. Chromatogr., **253**, 1982, p. 283.
2. KUNKEL, E., Tenside Deterg., **18**, 1981, p. 301.
3. VONK, H. J., VAN WELY, A. J., VAN DER VEN, L.G.J., DE BREET, A.J.J., BIEMOND, M. E.F., VAN DER MAEDEN, F. P. B., VENEMA, A. și HUYSMANS, W. G. B., Proc. VII-th Intern. Congr. Surface Active Subst., Moscow, 1976, Publ. 1977, vol. 1, p. 435.
4. NAGAMI, K. și CHIBA, M., Shikizai Kyokaishi, **50**, 1977, p. 262; Chem. Abstr., **87**, 1977, 70143u.
5. BRUESCHWEILER, H., Mitt. Lebensmitt. Hyg., **68**, 1977, p. 46.
6. VAN DER MAEDEN, F. P. B., BIEMOND, M. E.F. și JANSSEN, P. C. G. M., J. Chromatogr., **149**, 1978, p. 539.
7. MELANDER, W. R., NAHUM, A. și HORVATH, C., J. Chromatogr., **185**, 1979, p. 129.
8. NOZAWA, A., OHMUMA, T. și OHBA, N., J. Soc. Chem. Com. Jpn., **14**, 1980, p. 120; Chem. Abstr., **94**, 1981, 17409d.
9. ALLEN,MC., și LINDER, D. E., J. Am. Oil Chem. Soc., **58**, 1981, p.950
10. NAKAMURA, K. și MORIKAWA, Y., J. Am. Oil Chem. Soc., **59**, 1982, p. 64.
11. UEDA, Y., OHTA, H., KAMATA, I. și SHIRAI, T., Kyoto-fu Eisei Kogai Kenkyusho Nenpo, **26**, 1981, p. 127; Chem. Abstr., **96**, 1982, 222891n.
12. KUDOH, M., KONAMI, S., FUDANO, S. și YAMAGUCHI, S., J. Chromatogr., **234**, 1982, p. 209.
13. GARTI, N., KAUFMAN, V. R. și ASERIN, A., Separ. Purif. Methods, **12**, 1983, p. 49.
14. ESCOTT, R. E. A., BRINKWORTH, S. J. și STEEDMAN, T. A., J. CHROMATOGR. **282**, 1983, p. 655.
15. ERNST, J. M., Anal. Chem., **56**, 1984, p. 834.
16. ASERIN, A., FRENKEL, M. și GARTI, N., J. Am. Oil Chem. Soc., **61**, 1984, p. 805.
17. JANDERA, P., Liq. Chromatogr. Environ. Anal. 1984, p. 115.
18. ASERIN, A., GARTI, N. și FRENKEL, M., J. Liq. Chromatogr., 7, 1984, p. 1545.
19. ZEMAN, I., Text. Chem., **14**, 1984, p. 7.
20. BOGATZKI, B. F. și LIPPMANN, H., Acta Polym., **34**, 1983, p. 219.
21. KUDOH, M., J. Chromatogr., **291**, 1984, p. 327.

Intrat în redacție: 20. V. 1986.

brevete

PROCEDEU DE PREPARARE A HIDROXIZILOR DE CUPRU ȘI DE ZINC DIN DEȘEURI

Brevet R.S.R. nr. 87922

Invenția se referă la un procedeu de preparare a hidroxizilor de cupru și de zinc din deșeuri. Hidroxizii respectivi sînt folosiți la prepararea unor produse cu proprietăți fungicide și bactericide utilizate pentru combaterea bacteriozelor la fasole și castraveți.

Conform procedeului, deșeurile de cupru și de zinc sînt dizolvate în soluție carboamoniacală ce conține 8% CO_2 și 16% NH_3. Produsele rezultate se descompun termic în vid cu formarea oxizilor de Cu și Zn, care apoi se dizolvă în acid azotic 49—50% sub agitare, astfel încît să se obțină o soluție cu $pH = 1$. La aceasta se adaugă NaOH 20%, în prezența unei substanțe tensioactive neionice și a lignosulfonatului de calciu, rezultînd o suspensie stabilă cu $pH = 6-6,5$ ce conține hidroxizii respectivi.

Avantajele invenției constau în:

— valorificarea unor deșeuri ce conțin cupru și zinc;

— obținerea unei materii prime necesare preparării unor substanțe cu proprietăți fungicide și bactericide.

Dosar nr. 111339 Int. Cl.[3]: C01G3/02//;
Data înregistrării: 20.06.83 C01G9/02//;
Data publicării: 30.11.85 A01N59/00
Titular: Combinatul Chimic-Făgăraș, jud. Brașov

VASILE PRĂVARIU

Calculul zonei de reazem la rezervoarele cilindrice orizontale ancorate cu chingi preîntinse

C.Z.: 621.64

Se propune o metodă de calcul al inelului sau diafragmei de reazem în cazul solicitărilor ce apar din preîntinderea chingilor de fixare a rezervorului de suporți. Metoda poate fi utilizată la rezervoare de combustibil amplasate pe autovehicule, la rezervoare de transport gaze lichefiate încorporate în nave, la rezervoare cilindrice îngropate sub nivelul apelor freatice, în cazul existenței unor sarcini orizontale importante etc., deci ori de cîte ori prinderea rezervorului în chingi se dovedește oportună.

A calculation model is proposed for the bearing ring or diaphragm in the case of stresses determined by the prestreatching of the fixing ties of the tank. The method may be used to motor vehicle fuel tanks in ships, to cylindrical tanks buried under the confined ground water level, to important horizontal loads a.s.o., that is whenever the tank has to be tied with bands.

Предлагается метод расчета кольца или диафрагмы опора в случае нагрузок, возникающих при натяжении перекладин прикрепления резервуара к стойкам. Метод может быть использован для топливных резервуаров, расположенных на автосредства, для резервуаров транспорта сжиженных газов на кораблях, для цилиндрических резервуаров, зарытых ниже уровня грунтовых вод, в случае присутствия значительных горизонтальных нагрузок и т.п., значит всегда когда необходимо прикрепление резервуара перекладинами.

Calculul ce se prezintă se referă exclusiv la eforturile ce apar în inelul de reazem și în elementele de întărire ale acestuia, din preîntinderea chingilor de fixare a rezervorului de suporți.

Eforturile rezultate din greutatea proprie și a lichidului din rezervor sînt tratate în lucrarea [1], iar cele datorate unei eventuale presiuni sau depresiuni interioare, în lucrarea [2]. În cazul în care acționează simultan toate încărcările arătate, se va proceda la suprapunerea efectelor.

Avînd în vedere faptul că la unele rezervoare de capacitate mică nu sînt necesare diafragme interioare în zona de rezemare, ci doar inele de întărire, calculul se va conduce în două etape: în prima, se vor calcula eforturile în inel în ipoteza inexistenței diafragmei, iar în a doua, eforturile în ansamblul inel—diafragmă.

1. Încărcări ipoteze de calcul

Se presupune un rezervor de rază exterioară „*r*" fixat de șaua de reazem printr-o chingă pretensionată cu forța *T*. Chinga poate fi ancorată de șaua de reazem sau de alt element fix (ca la nave, de exemplu), atunci cînd șaua ar rezulta prea lungă (fig. 1).

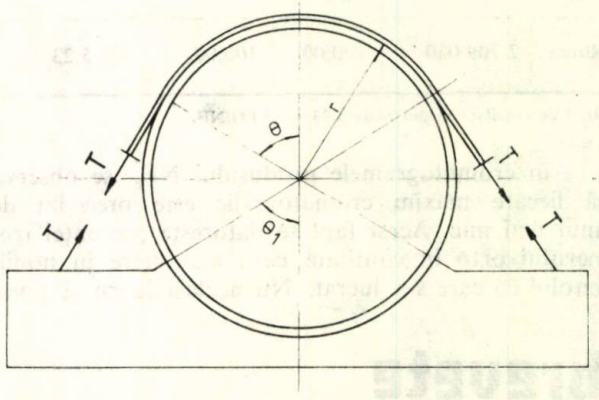


Fig. 1.

Mărimea forței de pretensionare rezultă din necesitatea ca forța de frecare pe reazem să asigure împiedicarea deplasării rezervorului în cazul existenței forțelor orizontale. Se notează cu θ coordonata unghiulară a punctului de tangență a chingii la mantaua rezervorului și cu θ_1, coordonata unghiulară a marginei reazemului.

Ing. VASILE PRĂVARIU, Institutul de Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Industria Chimică – Sibiu.

Se consideră $\theta = \theta_1$ şi, pentru exemplificare, $\theta = \frac{\pi}{3}$. Se va arăta la momentul potrivit modul de calcul pentru $\theta \neq \theta_1$.

Deoarece, pînă la punctul de tangenţă, chinga este un cerc, curbă de coincidenţă proprie unor sarcini radiale uniforme, preîntinderea din chingă va transmite rezervorului o încărcare radială uniformă de valoarea:

$$p = \frac{T}{r} \tag{1}$$

Se presupune aceeaşi distribuţie şi pentru reacţiunea de pe reazem, eroarea faţă de situaţia reală fiind minimă (fig. 2). Pentru $\theta = \theta_1$ rezultă şi $p = p_1$.

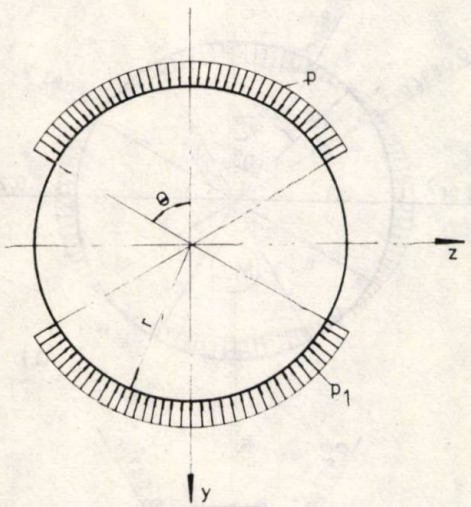


Fig. 2.

În cazul unei distribuţii cosinusoidale pe şaua suport ar rezulta:

$$P_\alpha = P_{max} \cos \alpha \ (\alpha \text{ de la } 0 \text{ la } \theta_1)$$

Din condiţia ca:

$$\int_0^{\theta_1} P_\alpha \cos \alpha \, ds = T \sin \theta,$$

după efectuarea calculelor rezultă:

$$P_{max} = \frac{P \sin \theta}{\frac{\theta_1}{2} \frac{1}{4} \sin \theta_1}$$

Pentru	$\theta = \theta_1 = 60^0$	$P_{max} = 1{,}17\ p.$
	$\theta = 60^0\ \theta_1 = 75^0$	$P_{max} = 0{,}966\ p.$
	$\theta = \theta_1 = 75^0$	$P_{max} = 1{,}077\ p.$

Diferenţa faţă de o repartiţie uniformă este, deci, minimă şi nu merită să se complice în mod inutil calculele.

În afara de aceasta, şaua fiind infinit rigidă în comparaţie cu inelul — nu se poate presupune o repartiţie cosinusoidală proprie unei rigidităţi infinite a inelului, respectiv diafragmei, şi a unei şei cu posibilităţi mari de deformare.

O schemă exactă de calcul presupune încontrarea inelului la marginile reazemului. Nu s-a adoptat această schemă pe motive că distribuţia uniformă a reacţiunii pe reazem este mai acoperitoare şi, în acelaşi timp, conferă un anumit grad de generalizare (de exemplu, relaţiile se pot folosi şi în cazul unor platforme circulare parţiale aplicate pe coloane etc.).

2. Calculul eforturilor din inel

Datorită simetriei faţă de axele z şi y, inelul, în mod normal de 3 ori static nedeterminat, prezintă o singură necunoscută, şi anume momentul X_1 (fig. 3, *b*). Din aceleaşi motive de simetrie, se va putea lucra pe un sfert de cerc. Pe sistemul static determinat (fig. 3, *a*), se obţin eforturile:

$$N^0_{\pi/2} = -\int_0^\theta p \cos \alpha \, d_s = -\int_0^\theta Pr \cos \alpha \, \mathrm{d}\alpha = -Pr \sin \theta \tag{2}$$

Pentru $\alpha > \theta$:

$$N^0_\alpha = N^0_{\pi/2} \cos (90 - \alpha) = -Pr \sin \theta \cdot \sin \alpha \tag{3}$$

Pentru $\alpha < \theta$:

$$N^0_\alpha = -Pr (1 - \cos \alpha \cdot \cos \theta) \tag{4}$$

Pentru $\alpha = \theta$:

$$N^0_\alpha = -\int_0^\theta Pr \sin \alpha \, \mathrm{d}\alpha = -Pr (1 - \cos \theta) \tag{5}$$

Pentru $\alpha > \theta$:

$$M^0_\alpha = Pr^2 \sin \theta (1 - \sin \alpha) \tag{6}$$

Pentru $\alpha < \theta$:

$$M^0_\alpha = Pr^2 \sin \theta (1 - \sin \alpha) - \int_0^{\theta - \alpha} Pr^2 \sin (\theta - \alpha - \beta) \, \mathrm{d}\beta$$

De unde, după integrare şi simplificări, rezultă:

$$M^0_\alpha = Pr^2 \sin \theta (1 - \sin \alpha) - Pr^2 [1 - \cos (\theta - \alpha)]$$

sau:

$$M^0_\alpha = Pr^2 (\sin \theta + \cos \theta \cdot \cos \alpha - 1) \tag{7}$$

Pentru verificare, trebuie ca în punctul de coordonată $\alpha = \theta$, M^0_α să fie acelaşi, indiferent că se aplică relaţia (6) sau (7). Făcînd înlocuirile ce se impun, rezultă identitatea:

$$Pr^2 \sin \theta (1 - \sin \theta) = Pr^2 (\sin \theta + \cos^2 \theta - 1)$$

Relaţiile (6) şi (7) sînt, deci, corecte.

Din necunoscuta $X_1 = 1$ se obţin eforturile:

$$\left.\begin{aligned} m_1 &= 1 \\ n_1 &= 0 \end{aligned}\right\} \text{ pe tot conturul inelului.}$$

Pentru ridicarea nedeterminărilor, se aplică relaţia cunoscută din metoda forţelor:

$$\delta_{11} X_1 + \delta_{1p} = 0 \tag{8}$$

în care:

$$\delta_{11} = \int_0^{\pi/2} \frac{m_1 m_1}{EI} \, d_s$$

$$\delta_{1p} = \int_0^{\pi/2} \frac{M^0 \cdot m_1}{EI} \, d_s$$

Cum EI se simplifică, termenii δ_{11} şi δ_{1p} vor avea următoarele valori de calcul:

$$\delta_{11} = \int_0^{\pi/2} 1 \cdot 1 \cdot r \cdot d\alpha = \frac{\pi}{2} r \tag{9}$$

$$\delta_{1p} = \int_0^{\theta} Pr^2 (\sin\theta + \cos\theta \cdot \cos\alpha - 1)\, 1 \cdot r \cdot d\alpha +$$

$$+ \int_{\theta}^{\pi/2} Pr^2 \sin\theta\,(1 - \sin\alpha)\, r\, d\alpha$$

$$\delta_{1p} = Pr^3 (\theta \sin\theta + \cos\theta \cdot \sin\theta - \theta) +$$

$$+ Pr^3 \left(\frac{\pi}{2} \sin\theta - \theta \sin\theta - \sin\theta \cdot \cos\theta\right)$$

După simplificări, relaţia devine:

$$\delta_{1p} = Pr^3 \left(\frac{\pi}{2} \sin\theta - \theta\right) \tag{10}$$

Se aplică relaţia (8):

$$\delta_{11} X_1 + \delta_{1p} = 0 \qquad X_1 = -\frac{\delta_{1p}}{\delta_{11}}$$

sau, făcînd înlocuirile:

$$X_1 = -\frac{Pr^3 \left(\frac{\pi}{2} \sin\theta - \theta\right)}{\frac{\pi}{2} \cdot r} = -Pr^2 \left(\sin\theta - \frac{2\theta}{\pi}\right) \tag{11}$$

Eforturile finale se obţin aplicînd relaţiile:

$$M_\alpha = M_\alpha^0 + m_1 X_1$$

$$N_\alpha = N_\alpha^0 \tag{12}$$

Pe intervalul $\frac{\pi}{2} \geqslant \alpha > \theta$:

$$M_\alpha = Pr^2 \sin\theta\,(1 - \sin\alpha) - Pr^2 \left(\sin\theta - \frac{2\theta}{\pi}\right) =$$

$$= Pr^2 \left(\frac{2\theta}{\pi} - \sin\theta \cdot \sin\alpha\right) \tag{13}$$

$$N_\alpha = -Pr \sin\theta \cdot \sin\alpha$$

Pe intervalul $\theta > \alpha \geqslant 0$:

$$M_\alpha = Pr^2 (\sin\theta + \cos\theta \cdot \cos\alpha - 1) - Pr^2 \left(\sin\theta - \frac{2\theta}{\pi}\right) =$$

$$= Pr^2 \left(\cos\theta \cdot \cos\alpha + \frac{2\theta}{\pi} - 1\right)$$

$$N_\alpha = -Pr\,(1 - \cos\alpha \cdot \cos\theta) \tag{14}$$

Pentru exemplificare, se particularizează relaţiile (13) şi (14) pentru cazul:

$$\theta = \frac{\pi}{3}$$

Valorile momentelor şi ale forţelor axiale rezultate s-au trecut direct pe diagramele de eforturi din figura 4, *a* şi *b*.

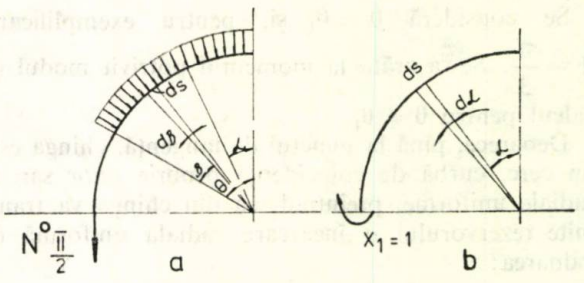


Fig. 3

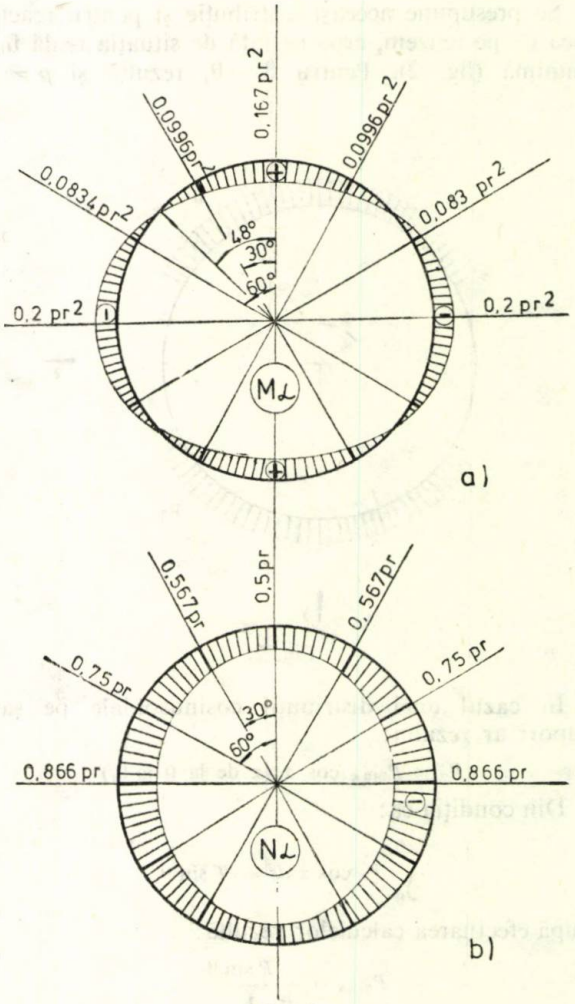


Fig. 4.

Valorile forţelor tăietoare fiind nule pentru $\alpha = 0$ şi $\alpha = \frac{\pi}{2}$ (acolo unde momentele sînt maxime) şi modeste pe interval, nu s-au mai calculat, neintrînd, de regulă, în relaţiile de dimensionare.

3. Calculul eforturilor în ansamblul inel—diafragmă

Diafragmele în zona de reazem se pot realiza fie cu trei bare dispuse triunghiular, fie cu două bare dispuse în cruce. Un calcul comparativ a arătat că sistemul triunghiular este puţin eficient, în cazul încărcărilor radiale, motiv pentru care se va prezenta în continuare doar calculul pentru diafragma realizată cu bare în cruce.

Plecînd de la eforturile calculate în capitolul precedent, diafragma cu bare în cruce presupune două necunoscute suplimentare X_1 și X_2 (fig. 5) orientate în lungul celor două bare. Calculul valorilor celor două necunoscute se va elabora tot prin metoda forțelor, punînd condiția ca deplasările relative dintre inel și barele de întărire, pe direcția celor două necunoscute, să fie nule.

Conform [3], valorile momentelor și forțelor axiale din inel datorită încărcării $X_1 = 1$ la un unghi oarecare α față de axa verticală sînt date de relațiile:

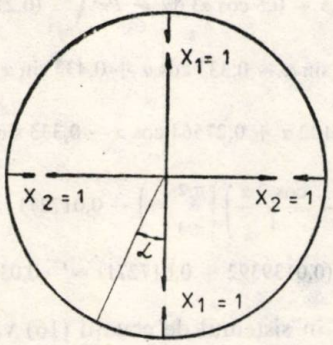


Fig. 5.

$$m_1 = r\left(0{,}3183 - \frac{1}{2}\sin\alpha\right)$$
$$n_1 = -\frac{1}{2}\sin\alpha \qquad (15)$$

Diafragmele de eforturi corespunzătoare și valorile pentru diferite unghiuri α sînt trecute în figura 6, *a* și *b*.

Valorile m_2, n_2, datorită încărcării $X_2 = 1$, se obțin din cele precedente, prin rotirea figurilor 6, *a* și *b*, cu 90°.

Cele două necunoscute X_1 și X_2 rezultă din sistemul de ecuații:

$$\begin{cases}\delta_{11} X_1 + \delta_{12} X_2 + \delta_{1p} = 0\\ \delta_{21} X_1 + \delta_{22} X_2 + \delta_{2p} = 0\end{cases} \qquad (16)$$

în care:

$$\delta_{jk} = 4\cdot\int_0^{\pi/2} \frac{m_j \cdot m_k}{EI_i}\, d_s + 4\int_0^{r/2} \frac{n_j \cdot n_k}{EA_d}\, d_y \qquad (17)$$

$$\delta_{jp} = 4\cdot\int_0^{\pi/2} \frac{M_\alpha\, m_j}{EI_i}\, d_s$$

$j, k = 1; 2$

Indicii *i* și *d* se referă la inel, respectiv la barele diafragmei.

Integrala a doua din expresia lui δ_{jk} se extinde numai pe barele diafragmei, ca o consecință a faptului că deplasările inelului provocate de forțele axiale unitare sînt neglijabile în comparație cu deplasările provocate de momentele încovoietoare.

În expresiile (17), se poate da în factor comun mărimea $\frac{4}{EI_i}$, care se simplifică din sistemul de ecuații, motiv pentru care se va opera în cele ce urmează cu valorile convenționale:

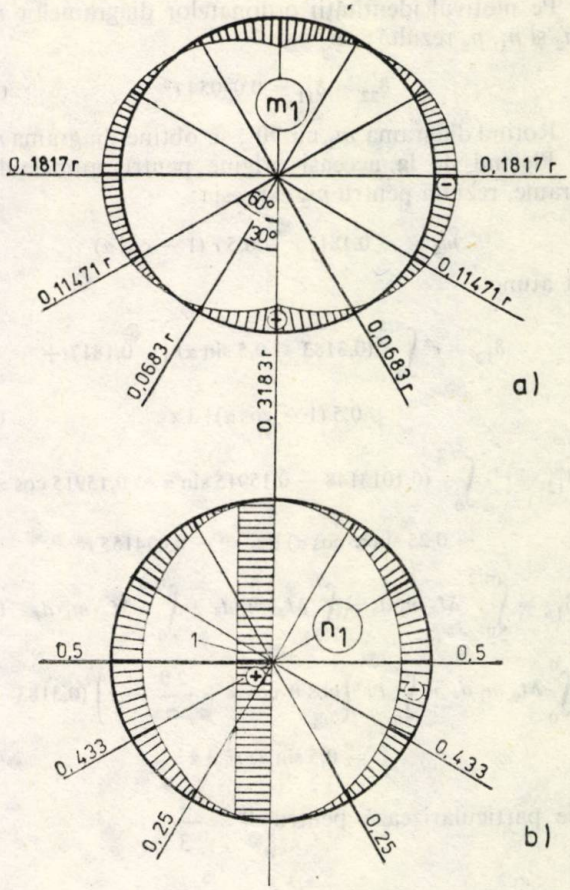


Fig. 6

$$\delta'_{jk} = \frac{EI_i}{4}\,\delta_{jk}$$

$$\delta'_{jp} = \frac{EI_i}{4}\,\delta_{jp}$$

$$\delta'_{11} = r^3 \cdot \int_0^{\pi/2} (0{,}3183 - 0{,}5\sin\alpha)^2\, d\alpha + \frac{I_i}{A_d}\int_0^{\pi/2} d_y$$

$$= r^3 \Big| 0{,}1013148\,\alpha + 0{,}3183\cos\alpha +$$

$$+ 0{,}25\left(\frac{\alpha}{2} - \frac{\sin 2\alpha}{4}\right)\Big|_0^{\pi/2} + \frac{I_i}{A_d}\cdot\frac{r}{2}$$

După efectuarea calculelor, rezultă:

$$\delta'_{11} = 0{,}037194\, r^3 + \frac{I_i}{A_d}\cdot\frac{r}{2} \qquad (18)$$

Valoarea raportului $\frac{I_i}{A_d}$ depinde de caracteristicile secționale ale inelului sau barelor de întărire. Cum valorile exacte ale acestor caracteristici se cunosc de-abia după efectuarea calculelor definitive de dimensionare, pentru început se vor estima pe baze statistice.

Se va considera, deci, că termenul al doilea din relația (18) reprezintă circa 9% din primul termen și, ca atare:

$$\delta'_{11} = 0{,}037194 \times 1{,}09\, r^3 = 0{,}04054\, r^3 \qquad (19)$$

Pe motivul identității ordonatelor diagramelor m_1, m_2 și n_1, n_2 rezultă:

$$\delta'_{22} = \delta'_{11} = 0{,}04054\, r^3 \tag{20}$$

Rotind diagrama m_1 cu 90°, se obține diagrama m_2. Plecînd de la aceeași origine pentru ambele diagrame, rezultă pentru m_2 expresia:

$$m_2 = -0{,}1817\, r + 0{,}5\, r\,(1 - \cos\alpha)$$

și atunci:

$$\delta'_{12} = r^3 \int_0^{\pi/2} (0{,}3183 - 0{,}5 \sin\alpha)\,[-0{,}1817 + 0{,}5\,(1 - \cos\alpha)]\,d\alpha \tag{21}$$

$$\delta'_{12} = r^3 \cdot \int_0^{\pi/2} (0{,}1013148 - 0{,}15915 \sin\alpha - 0{,}15915 \cos\alpha + 0{,}25 \sin\alpha \cdot \cos\alpha)\,d\alpha = -0{,}034155\, r^3$$

$$\delta'_{1p} = \int_0^{\pi/2} M_\alpha m_1\, d_s = \int_0^{\theta} M_\alpha \cdot m_1\, d_s + \int_\theta^{\pi/2} M_\alpha \cdot m_1 \cdot d_s \tag{22}$$

$$\int_0^{\theta} M_\alpha m_1\, d_s = \int_0^{\theta} Pr^2 \left(\cos\theta \cdot \cos\alpha + \frac{2\theta}{\pi} - 1\right)(0{,}3183 - 0{,}5 \sin\alpha)\, r^2\, d\alpha$$

Se particularizează pentru $\theta = \frac{\pi}{3}$:

$$\int_0^{\pi/3} M_\alpha \cdot m_1\, d_s = Pr^4 \int_0^{\pi/3} \left(0{,}5 \cos\alpha - \frac{1}{3}\right)(0{,}3183 - 0{,}5 \sin\alpha)\,d\alpha = Pr^4 \Big| 0{,}15915 \sin\alpha - 0{,}1061\,\alpha - 0{,}25 \left(-\frac{\cos 2\alpha}{4}\right) - 0{,}1667 \cos\alpha \Big|_0^{\pi/3} = 0{,}0163202\, Pr^4.$$

$$\int_\theta^{\pi/2} M_\alpha \cdot m_1\, d_s = \int_\theta^{\pi/2} Pr^2 \left(\frac{2\theta}{\pi} - \sin\theta \cdot \sin\alpha\right) \cdot (0{,}3183 - 0{,}5 \sin\alpha)\, r^2\, d\alpha$$

$$\int_{\pi/3}^{\pi/2} M_\alpha m_1\, d_s = Pr^4 \int_{\pi/3}^{\pi/2} \left(\frac{2}{3} - \frac{\sqrt{3}}{2} \sin\alpha\right)(0{,}3183 - 0{,}5 \sin\alpha)\,d\alpha = Pr^4 \cdot \int_{\pi/3}^{\pi/2} (0{,}2122 - 0{,}608989 \sin\alpha + 0{,}433 \sin^2\alpha)\,d\alpha = Pr^4 \Big| 0{,}2122\,\alpha + 0{,}608989 \cos\alpha + 0{,}433 \left(\frac{\alpha}{2} - \frac{\sin 2\alpha}{4}\right) \Big|_{\pi/3}^{\pi/2} = 0{,}0137162\, Pr^4$$

$$\delta'_{1p} = (0{,}0163202 + 0{,}0137162)\, Pr^4 = 0{,}03\, Pr^4 \tag{23}$$

$$\delta'_{2p} = \int_0^{\pi/2} M_\alpha \cdot m_2\, d_s = \int_0^{\theta} M_\alpha \cdot m_2 \cdot d_s + \int_\theta^{\pi/2} M_\alpha \cdot m_2 \cdot d_s$$

Pentru particularizarea admisă rezultă:

$$\int_0^{\pi/3} M_\alpha \cdot m_2 \cdot d_s = Pr^4 \int_0^{\pi/3} \left(0{,}5 \cos\alpha - \frac{1}{3}\right)(-0{,}1817 + 0{,}5 - 0{,}5 \cos\alpha)\,d\alpha = Pr^4 \int_0^{\pi/3} (-0{,}1061 + 0{,}32582 \cos\alpha - 0{,}25 \cos^2\alpha)\,d\alpha = Pr^4 \Big| -0{,}1061\,\alpha + 0{,}32582 \sin\alpha - 0{,}25 \left(\frac{\alpha}{2} + \sin\frac{2\alpha}{4}\right) \Big|_0^{\pi/3} = -0{,}0139392\, Pr^4$$

$$\int_{\pi/3}^{\pi/2} M_\alpha \cdot m_2 \cdot d_s = Pr^4 \int_{\pi/2}^{\pi/2} \left(\frac{2}{3} - \frac{\sqrt{3}}{2} \sin\alpha\right)(-0{,}1817 + 0{,}5 - 0{,}5 \cos\alpha)\,d\alpha = Pr^4 \int_{\pi/3}^{\pi/2} (0{,}2122 - 0{,}27564 \sin\alpha - 0{,}333 \cos\alpha + 0{,}433 \sin\alpha \cos\alpha)\,d\alpha = Pr^4 \Big| 0{,}2122\,\alpha + 0{,}27564 \cos\alpha - 0{,}333 \sin\alpha + 0{,}433 \cdot \left(-\frac{\cos 2\alpha}{4}\right) \Big|_{\pi/3}^{\pi/2} = -0{,}017271\, Pr^4$$

$$\delta'_{2p} = -Pr^4\,(0{,}0139392 + 0{,}017271) = -0{,}03121\, Pr^4 \tag{24}$$

Înlocuind în sistemul de ecuații (16) valorile calculate și amplificate cu $\frac{1\,000}{r^3}$ rezultă:

$$\begin{cases} 40{,}54\, X_1 - 34{,}155\, X_2 + 30\, Pr = 0 \\ -34{,}155\, X_1 + 40{,}54\, X_2 - 31{,}21\, Pr = 0 \end{cases} \tag{25}$$

Rezolvînd sistemul de ecuații rezultă:

$$X_1 = -0{,}315\, Pr$$
$$X_2 = 0{,}504\, Pr$$

Eforturile finale se obțin din relațiile:

$$M = M_\alpha + m_1 X_1 + m_2 X_2$$
$$N = N_\alpha + n_1 X_1 + n_2 X_2 \tag{26}$$

Diagramele de eforturi sînt arătate în figura 7, *a* și *b*.

4. Concluzii

Comparînd valorile momentelor M_α cu valorile momentelor M, se constată că cele din urmă sînt aproximativ de zece ori mai mici. De aici reiese că ori de cîte ori, din calcul, inelul rezultă de dimensiuni mari, sau cînd dimensiunile barelor diafragmei nu se adoptă pe considerente constructive, este de preferat soluția cu diafragmă.

După cum s-a arătat la începutul articolului, calculul s-a făcut în ipoteza $\theta = \theta_1$ și $P = P_1$, cu particularizarea $\theta = \frac{\pi}{3}$. Particularizarea s-a considerat necesară atît pentru a servi drept exemplu de calcul, cît și pentru a conduce la niște valori care să ofere posibilitatea de comparație între ipoteza „inel" și ipoteza „diafragmă".

Elementele teoretice care au fost prezentate conferă posibilitatea unui calcul și în ipoteza $\theta \neq \theta_1$ și $P \neq P_1$ sau în situația în care distribuția reacțiunilor P_1 este alta decît cea radială uniformă.

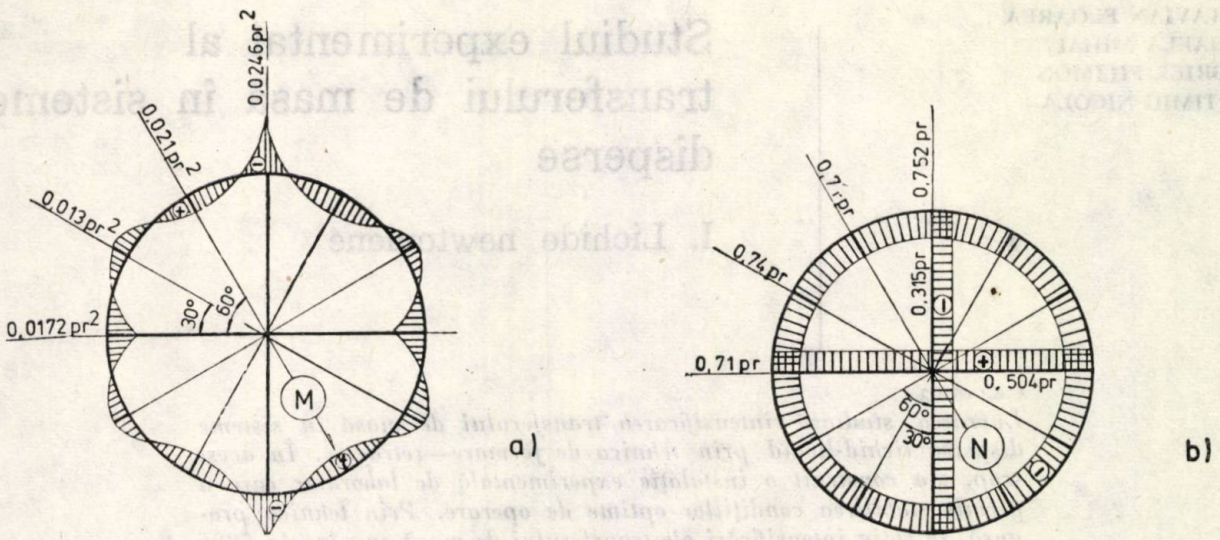


Fig. 7

Se va avea în vedere că în asemenea cazuri calculul momentelor M_α presupun două necunoscute. Pe lîngă necunoscuta de moment, se va introduce și cea de forță tăietoare, încărcarea nemaifiind simetrică față de axa z.

Trecerea de la M_α la M este, însă, identică cu cea calculată în oricare din situații.

Bibliografie

1. DALBAN, C., JUNCAN, N., SERBESCU, C., VARGA, AL., și DUMA, S. „Construcții metalice", ed. II. Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983, p. 772.
2. ONIGA, V., PRĂVARIU, V., și DĂNILĂ, C., Rev. Chim. (București), 35, nr. 5/1984, p. 450.
3. CARACOSTEA, A. D. „Manual pentru calculul construcțiilor". I Ed. Tehnică, București, 1977, p. 771.
4. MAZILU, P. „Statica construcțiilor" II. Ed. Tehnică, București, 1959.

Intrat în redacție: 15. XI. 1985.

recenzii

F. CARLIN: The PVC Suspension Handbook. **Manual privind PVC-suspensie.** Ed. Vianello Libri, Italia, 1986.

Lucrarea reprezintă o încercare de sistematizare a unui volum mare de elemente de „know-how" referitoare la fabricația PVC-suspensie. Utilitatea acestei cărți este indiscutabilă pentru specialiști, datorită prezentării unor noutăți tehnice valoroase, cum sînt corelațiile dintre parametrii de polimerizare și cei recepturali, pe de o parte, și caracteristicile PVC finit, pe de altă parte, luate în ansamblu.

Cartea este împărțită în 8 capitole, primul introductiv, iar ultimul dedicat concluziilor.

În capitolul al 2-lea, sînt prezentate variabilele polimerizării (legate de reactor, de metodele de încărcare și lucru) și variabilele recepturii (total 24).

Sistematizarea s-a realizat pe criterii practice și nu logice sau estetice.

În capitolul al 3-lea sînt descrise caracteristicile PVC-S obținut, iar în capitolul al 4-lea se arată că lucrarea se referă, în primul rînd, dar nu în exclusivitate, la PVC-S cu valoarea K-70, poros, pentru utilizările cele mai pretențioase și se dau indicații pentru utilizarea tabelelor de corelație (diagrame de tendință).

În capitolul al 5-lea sînt discutate detaliat procedeele de încărcare a reactanților în autoclavă, stabilindu-se metodologia optimă.

În capitolul al 6-lea sînt prezentate în amănunt fazele tehnologice de finisare în aval de polimerizare: degazarea, filtrarea, demonomerizarea, centrifugarea, sitarea, discutîndu-se și influența acestora asupra calității PVC-S.

În capitolul al 7-lea este analizată sistematic influența parametrilor asupra caracteristicilor PVC. Rezultatele sînt prezentate în 6 seturi de diagrame de tendință și explicate amănunțit în text.

Reluînd pentru exemplificare aspectele cu caracter de noutate, se menționează că în capitolul al 5-lea, se arată că, în general, în instalațiile moderne se practică încărcarea cu manlocul închis și se prezintă condițiile care trebuie îndeplinite pentru a se adapta această metodă. Tot în legătură cu încărcarea, se arată că este necesar ca agitatorul să funcționeze tot timpul de la începutul încărcării. Este de preferat să se utilizeze agitatoare cu două viteze: pe durata încărcării se va lucra cu viteză redusă (50% din turația din timpul polimerizării). Se fac recomandări detaliate cu privire la încărcarea tuturor componenților.

În lucrare este evidențiată incompatibilitatea dintre agenții folosiți pentru fixarea fierului și agenții de suspensie de tip alcool polivinilic (primar și secundar), datorită formării unor complecși, efect care nu a fost descris încă în literatură.

În legătură cu antioxidanții, se arată că rolul acestora este acela de a distruge peroxizii reziduali din PVC. Se dau recomandări directe privind antispumanții utilizați în practică (Nopco Nrz sau Bevaloid 681). Se arată că filtrele pentru monomerul proaspăt și cel recuperat trebuie să fie construite din OL inox, mărimea ochiurilor sitei să fie de 20—25μ, protejate cu pînză.

Din capitolul dedicat operațiilor de finisare pare interesantă corelarea încărcării electrostatice a PVC-praf la uscare cu durata excesiv de mare a timpului de așteptare a suspensiei. Se evidențiază că demonomerizarea în coloană reprezintă soluția tehnică optimă și se dau indicații pentru cazurile PVC-57 (pentru butelii), K-63 (rigide), K-70 (plastifiate). Se insistă deosebit de mult asupra necesității spălării în centrifugă a sorturilor de PVC, în cazul cărora transparența, lipsa particulelor greu gelifiabile și stabilitatea termică sînt caracteristici importante. În legătură cu sitarea, se arată că aceasta se execută pe sita de 60 mesh (250 μ).

Este remarcabil faptul că, în legătură cu volumul reactoarelor, se consideră ca valoare minimă economică a acestui parametru 40 m³.

Întreaga lucrare are ca scop evidențierea rolului agenților de suspensie primari și secundari de tip alcool polivinilic și, în consecință, se insistă asupra posibilităților de a se executa corecții prin variația concentrațiilor acestora, atunci cînd, datorită modificării unui alt parametru, caracteristicile PVC sînt diferite de cele optime.

În lucrare se mai dau sfaturi utile în legătură cu: utilizarea condensatoarelor de reflux; raportul optim H_2O/CVM; injecția de apă demineralizată în autoclavă în timpul polimerizării (considerată deosebit de avantajoasă, practic obligatorie); metoda vacuumului controlat (se prezintă și dezavantajele metodei); calitatea monomerului recuperat (se recomandă temperarea cu 10 p.p.m. bisfenol A); sistemul de șarjare caldă (care este respins categoric); influența impurităților din CVM; influențele secundare ale diverșilor aditivi.

Experiența industrială și puterea de sinteză a autorului au contribuit la realizarea unei lucrări valoroase, cu un bogat material informațional, utilă și apreciată de specialiștii din acest domeniu.

Ș. CURCĂNEANU și P. GLÜCK

OCTAVIAN FLOAREA
MIHAELA MIHAI
GABRIEL FILIMON
SEPTIMIU NICOLA

Studiul experimental al transferului de masă în sisteme disperse

I. Lichide newtoniene

C.Z.: 66.012.2

Lucrarea studiază intensificarea transferului de masă în sisteme disperse lichid-lichid prin tehnica de formare—retragere. În acest scop, s-a construit o instalaţie experimentală de laborator care a permis stabilirea condiţiilor optime de operare. Prin tehnica propusă, se obţin intensificări ale transferului de masă cu pînă la 50% faţă de tehnicile clasice de operare. Se propune utilizarea rezultatelor obţinute în coloane cu talere cu barbotare.

This paper deals with the intensification of the mass transfer in liquid-liquid disperse systems by the forming-withdrawal technique. For this purpose, a laboratory facility has been used to establish the optimal operating conditions. By the proposed technique, 50% higher intensifications of the mass transfer are obtained as compared to the conventional operating techniques. The paper suggests the use of the above mentioned results to bubbling plate columns.

Была изучена интенсификация массопередачи в дисперсных системах жидкость-жидкость при помощи техники формирования-отхода. С этой целью была построена лабораторная экспериментальная установка, позволяющая установить оптимальные условия работы. Предлагаемым способом достигается интенсификация массопередачи на 50% по сравнению с классическими способами работы. Предлагается применение полученных результатов в тарелчатых колоннах с барботированием.

Operarea cu sisteme disperse, prin asigurarea suprafeţelor mari de contact între faze, îşi găseşte preponderent largi aplicaţii în procesele cu forţă motoare mică. Din punct de vedere teoretic, abordarea sistemelor disperse este tentantă, deoarece unităţile individuale de volum pot fi aproximate prin corpuri geometrice de tip sferă sau cilindru, care prin simetria lor introduc simplificări care facilitează rezolvarea modelelor matematice.

În această lucrare se studiază transferul de masă de la picături individuale la medii continue, în curgere, folosind tehnica formare—retragere, tehnică care a fost propusă de Ilkovich [1] şi preluată şi îmbunătăţită în unele lucrări, dintre care: Groothius şi Kramers [2], Popovich, Jervis, Trass [4], Heertjes, De Nie [3] etc. În aceste lucrări se variază timpul de retragere a picăturii, iar prin extrapolare la zero se obţin informaţii asupra cantităţii de substanţă transferată în perioada de formare, informaţii necesare dimensionării coloanelor de extracţie cu pulverizare. Principalul dezavantaj al acestei metode constă în faptul că hidrodinamica formării picăturii în coloane cu pulverizare este diferită de hidrodinamica din sistemul formare—retragere; în ultimii ani, s-au dezvoltat metode mai adecvate studiului formării picăturii.

Avantajul esenţial al metodei rezidă în posibilitatea măsurării pe baze statistice, cu precizie avansată, a cantităţii de substanţă transferată în procesul formării—retragerii, avantaj care a fost utilizat în lucrările [5, 6] pentru verificarea experimentală a teoriei reînnoirii suprafeţei şi în propunerea unei funcţii de distribuţie a elementelor de fluid la interfaţă, şi în lucrarea [7], pentru studiul comparativ al transferului de masă în medii newtoniene şi nenewtoniene.

În această lucrare se studiază posibilităţile de intensificare a transferului de masă prin această tehnică, în scopul aplicării ei într-o coloană de extracţie cu talere duze.

În comparaţie cu studiile clasice de transfer de masă prin metoda formare—retragere, lucrarea aduce nou modul de determinare a suprafeţei de contact a picăturii în evoluţie cu lichidul fazei continue. În acest scop s-a construit o instalaţie de laborator, care reprezintă o variantă îmbunătăţită a instalaţiilor prezentate în lucrările [5, 7, 8].

Descrierea instalaţiei experimentale

Schiţa instalaţiei de laborator şi schema-bloc a sistemului de măsurare a parametrilor procesului sînt prezentate în figurile 1 şi 2. Instalaţia experi-

Prof. dr. ing. OCTAVIAN FLOAREA şi dr. ing. MIHAELA MIHAI, Institutul Politehnic—Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Ing. GABRIEL FILIMON, Întreprinderea Mecanică de Utilaj Chimic-Bucureşti.
Ing. SEPTIMIU NICOLA, Institutul de Inginerie Tehnologică şi Proiectare pentru Industria Chimică—Bucureşti.

mentală cuprinde dispozitivul de formare—retragere a picăturii, sistemul de măsurare prin compensare a cantității de substanță transferată, sistemul optic pentru proiecția pe un ecran mat și transparent a picăturii, sistemul pentru acționarea mecanismului de formare—retragere, compus dintr-un motor de curent continuu, prevăzut cu un reductor mecanic și unul electric, pentru reglarea cu finețe a duratei procesului, și cu o camă, pentru transformarea mișcării de rotație în mișcare liniară. Tipul constructiv al camei și geometria acesteia dau legea de variație în timp a debitului fazei disperse, respectiv a ariei de contact a picăturii, contribuind esențial la intensificarea procesului. Instalația se completează cu un vas de tip Boyle-Mariotte pentru alimentarea cu debit constant a cuvei și cu un dispozitiv pentru alimentare cu fază dispersă. Înainte de contactarea cu faza dispersă, faza continuă traversează o zonă de „liniștire". Cele două faze circulă în contracurent.

Picătura în evoluție se filmează, iar aria laterală a acesteia se măsoară pe fotografii developate de pe filmul procesului. În timpul experiențelor, se măsoară statistic cantitatea de substanță transferată prin compensarea cerută de menținerea meniscului picăturii proiectate pe un ecran mat, la dimensiunea inițială. Durata unui ciclu de formare—retragere se măsoară concomitent, pe film și prin cronometrarea formării retragerii unui număr mare de picături, circa 200. Dezavantajul primei metode, și anume erorile de stabilire a cadrului inițial și final al procesului (de maximum 0,16 s la un ciclu formare—retragere) și erorile de „cronometru" ale celei de-a doua metode devin esențiale pentru ciclurile de durată scurtă, și, din această cauză, s-au utilizat cele două metode. În cazul în care rezultatele obținute prin cele două metode nu coincid, s-a făcut o mediere a acestora. Pe parcursul experiențelor s-au notat temperatura și presiunea mediului ambiant și temperatura fazei continue, care s-a presupus în echilibru termic cu faza dispersă. S-a operat cu faza dispersă saturată în lichidul fazei continue. S-a testat influența timpului de formare—retragere, a debitului de fază continuă și a proprietăților fizice ale celor două faze asupra ariei medii de contact și a coeficientului mediu de transfer de masă. Sistemele utilizate au fost ciclohexanol—apă distilată și *o*-xilen—apă distilată. Durata unui ciclu formare—retragere și debitul fazei continue au variat între 0,5 și 5 s, respectiv 2 și 15 l/h. Sistemele utilizate se deosebesc prin tensiunea superficială a lichidului fazei disperse, și anume ciclohexanolul — 3,9 dyne/cm și *o*-xilenul—32 dyne/cm și prin diferența dintre densitățile celor două faze: apă—ciclohexanol — 0,042 și apă—*o*-xilen — 0,12, mărimi considerate ca cele mai importante în studiile de dinamica formării picăturii [9].

Pentru confruntarea rezultatelor modelului teoretic propus pentru calculul ariei laterale cu rezultatele experimentale s-au măsurat densitatea, viscozitatea dinamică și tensiunea superficială ale celor două faze.

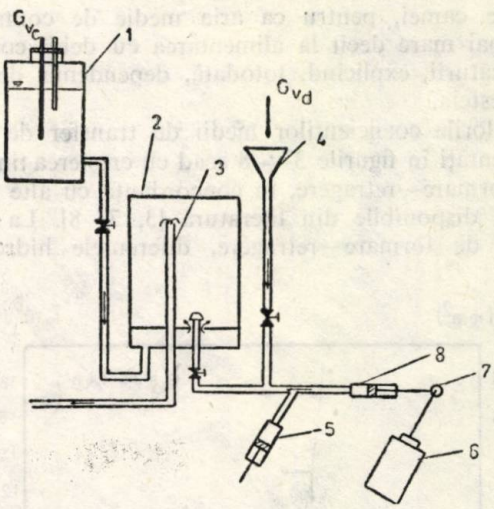


Fig. 1. Schița instalației experimentale:
1 — vas Boyle-Mariotte; *2* — cuvă; *3* — prea-plin; *4* — pîlnie; *5* — sistem compensare; *6* — motor; *7* — camă; *8* — sistem alimentare duză.

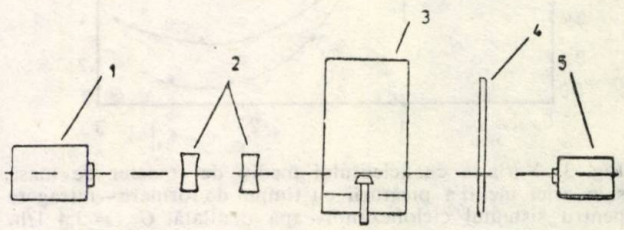


Fig. 2. Schema-bloc a instalației și a sistemului de măsură:
1 — sursă de lumină; *2* — sistem de lentile; *3* — cuvă; *4* — ecran; *5* — aparat de filmat.

Rezultatele experimentale

Figurile 3 ÷ 8 redau rezultatele experimentale prezentate sintetic sub forma variației ariei medii a picăturii și a coeficientului mediu de transfer de masă cu timpul de formare—retragere, la debit constant al fazei continue, iar figurile 9 și 10 prezintă variația coeficientului mediu de transfer de masă cu debitul fazei continue, la timpi de formare—retragere constanți.

După cum se observă, aria medie a picăturii depinde de timpul de formare—retragere. La timpi mari de contact, aria medie scade cu aproximativ 8% față de timpii mici de contact. Legea de variație în timp a ariei picăturii este dată de tipul constructiv și de geometria camei. Cama utilizată în cercetarea experimentală determină evoluțiile ariei momentane a picăturii prezentate în figurile 13 ÷ 17.

Ariile medii corespunzătoare alimentării picăturii cu debit constant (*1*) și variabil (*2*) (determinat de camă) sînt egale (diferențele sînt cauzate de erorile de integrare). Legea de variație a ariei laterale dată de camă prezintă avantajul că în procesul de transfer de masă corelează arii momentane mai mari cu coeficienții momentani de transfer de masă aflați în perioada de evoluție lentă, decît atunci cînd ariile sînt obținute prin alimentare cu debit constant a picăturii, iar viteza variabilă de evoluție, lentă la capetele intervalului de formare și mare în zona de mijloc, creează condițiile hidrodinamice necesare intensificării procesului. Analiza figurilor 13 ÷ 17 sugerează îmbunătățirile constructive care se pot

aduce camei, pentru ca aria medie de contact să fie mai mare decît la alimentarea cu debit constant a picăturii, explicînd, totodată, dependența de timp a acesteia.

Valorile coeficienților medii de transfer de masă prezentați în figurile 3 ÷ 8 scad cu creșterea timpului de formare—retragere, în concordanță cu alte informații disponibile din literatură [3, 7, 8]. La timpi mari de formare—retragere, diferențele hidrodina-

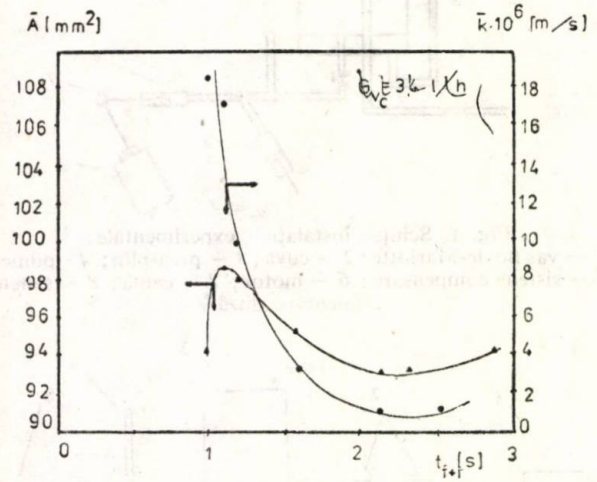


Fig. 3. Variația coeficientului mediu de transfer de masă și a ariei medii a picăturii cu timpul de formare—retragere pentru sistemul ciclohexanol—apă distilată. Gv_c = 3,4 1/h.

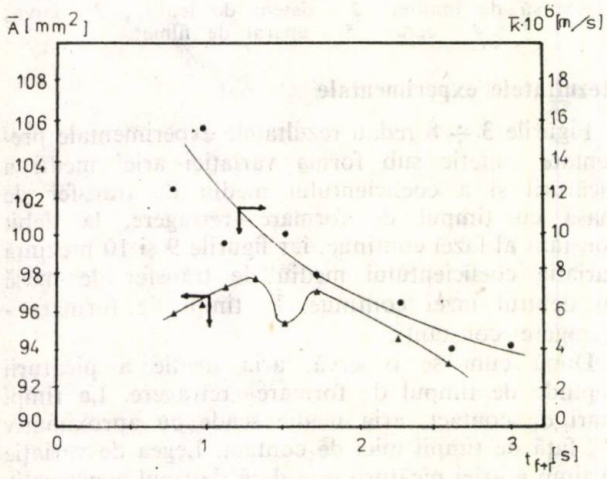


Fig. 4. Variația coeficientului mediu de transfer de masă și a ariei medii a picăturii cu timpul de formare—retragere pentru sistemul ciclohexanol—apă distilată. Gv_c = 5,6 1/h.

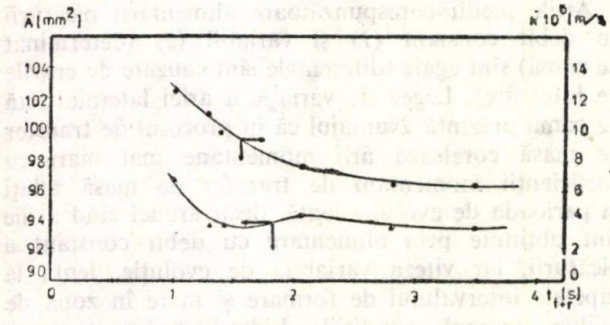


Fig. 5. Variația coeficientului mediu de transfer de masă și a ariei medii a picăturii cu timpul de formare—retragere pentru sistemul ciclohexanol—apă distilată. Gv_c = 10 1/h.

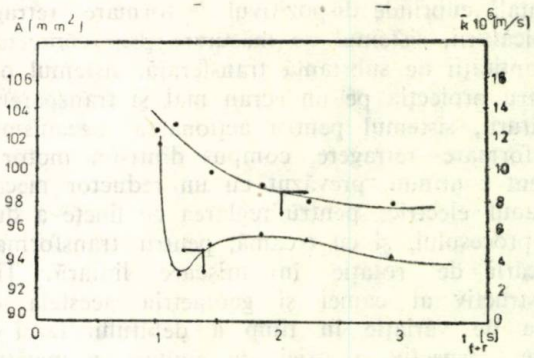


Fig. 6. Variația coeficientului mediu de transfer de masă și a ariei medii a picăturii cu timpul de formare—retragere pentru sistemul ciclohexanol—apă distilată. Gv_c = 14,5 1/h.

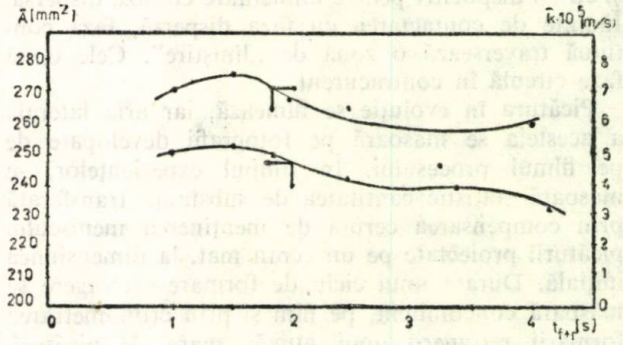


Fig. 7. Variația coeficientului de transfer de masă și a ariei medii a picăturii cu timpul de formare—retragere pentru sistemul *o*-xilen — apă distilată. Gv_c = 2,6 1/h.

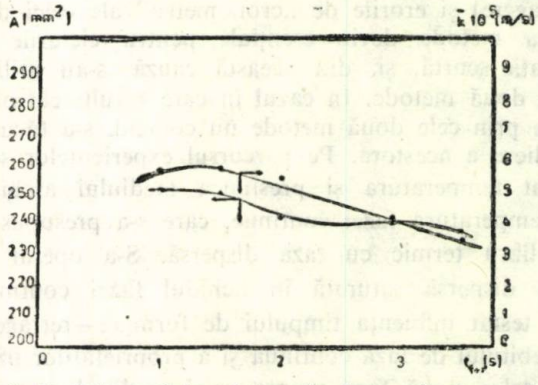


Fig. 8. Variația coeficientului mediu de transfer de masă și a ariei medii a picăturii cu timpul de formare—retragere pentru sistemul *o*-xilen — apă distilată. Gv_c = 13,1 1/h.

mice se atenuează și măsurătorile obținute sînt apropiate de rezultatele modelului reînnoirii suprafeței, propus de Groothius și Kramers [2].

Figurile 9 și 10 prezintă variația coeficienților medii de transfer de masă cu debitul fazei continue. Pentru sistemul ciclohexanol—apă distilată, la timpi mici de formare, coeficienții de transfer de masă scad cu creșterea debitului de fază continuă, în schimb, la timpi mai mari de contact, coeficienții medii de transfer de masă cresc cu creșterea acestui parametru. În cazul sistemului *o*-xilen—apă distilată, pentru orice timp de contact, coeficienții medii de transfer de masă scad cu creșterea debitului fazei continue, dependența accentuîndu-se la timpi de formare—retragere mari. Diferența de comportare a celor două sisteme s-ar putea datora hidrodinamicii din exte-

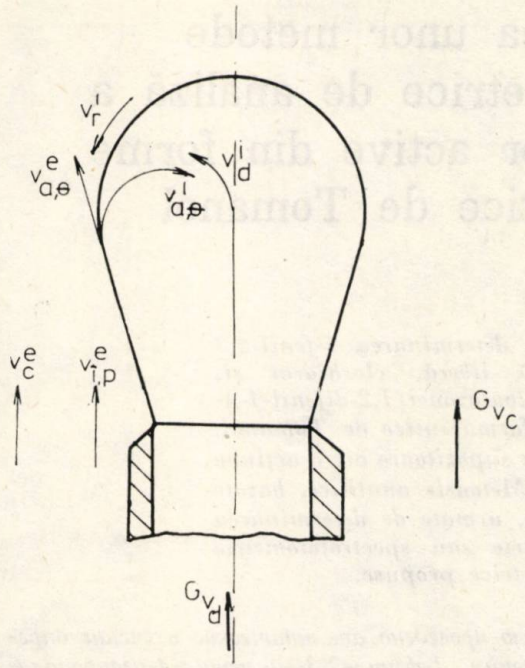


Fig. 15. Modelul fizic al mişcării lichidelor în interiorul şi exteriorul picăturii.

supusă analizei realizează coeficienţi de transfer de masă mai mari decît tehnicile clasice şi se recomandă pentru utilizare în coloane cu talere barbotoare numai pentru sisteme pentru care o contactare mai îndelungată nu generează fenomene auxiliare care frînează transferul de masă.

Lista notaţiilor

A — aria momentană a picăturii
$\bar{A}$ — aria medie a picăturii
G_{vd} — debitul fazei disperse
$\bar{K}$ — coeficientul mediu de transfer de masă
t_f — timpul de formare
t_{f+r} — timpul de formare — retragere
v_a^e — viteza aparentă
v_{ip}^e — viteza de înaintare
v_r^i — viteza rezultantă
$v_{\theta,a}^e$ — componenta azimutală a v_a^e
v_d^i — viteza generală de alimentarea picăturii

Indicii „*i*" şi „*e*" se referă la mărimi specifice interiorului, respectiv exteriorului picăturii.

Bibliografie

1. ILKOVICH, D. Collection Czech. Chem. Comm., **6**, 1934, p. 498.
2. GROOTHIUS, H., şi KRAMERS, H. C.E.S., **4**, 1955, p. 17
3. HEERTJES, P. M. şi DE NIE, L. H. C.E.S., **21**, 1966, p. 755.
4. POPOVICH, A. T., JERVIS, R. E. şi TRASS, O. C.E.S., **19**, 1964, p. 357.
5. FLOAREA, O., şi POPA, G. Rev. Chim. (Bucureşti), **22**, Nr. 2, 1971, p. 79.
6. FLOAREA, O., şi POPA, G. Rev. Chim. (Bucureşti) **23**, nr. 1, 1972, p. 22.
7. FLOAREA, O., MIHAI, M. şi JINESCU, G. Rev. C m (Bucureşti), nr. 8, 1974, p. 124.
8. FLOREA, O., NICULESCU, D. Comunicare la cea de-a III a Conferinţă naţională de chimie, Bucureşti, 1983.
9. KUMAR, K. C.E.S., **26**, 1971, p. 1 977.

ntrat în redacţie: 14. I. 1986

recenzii

I. TOMA, I. BERECHET şi C. BERECHET: **Tehnologii auxiliare şi comerciale în industria chimică şi petrochimie.** Ministerul Industriei Chimice, Bucureşti, 1986, 573 p.

Lucrarea, prin conţinutul ei, constituie o noutate în literatura de specialitate din ţara noastră. Cartea este constituită din nouă capitole divizate în subcapitole. În primul capitol se prezintă tehnologia operaţiilor de transport din industria chimică şi petrochimică şi de petrol, pe uscat (feroviar şi rutier), naval şi aerian. Capitolul al doilea se ocupă de containere şi transcontainere, ca mijloc de transport modern. Într-un subcapitol se discută despre sistemul transconteinerizat şi transconteinizarea în ţara noastră. Transportul prin conducte al petrolului, produselor chimice şi petroliere lichide formează subiectul celui de-al treilea capitol al volumului. În cel de-al patrulea capitol se abordează problema expediţiilor internaţionale de petrol, produse petroliere, în special „via mare". Capitolul al cincilea este dedicat modernizării derulării mărfurilor în vrac sau ambalate în porturi şi uzine, iar în capitolul al şaselea se analizează problema coroziunii în instalaţiile de transport, depozitare şi epurare. În capitolul al şaptelea se dau date în legătură cu exploziile şi detonaţiile, care pot avea loc în cazul operaţiilor cu petrol sau produse petrochimice. În acest capitol se dă definiţia exploziilor şi se face o clasificare a acestora. Tot în cadrul acestui capitol sînt discutate cauzele care pot influenţa exploziile. În capitolul al optulea sînt prezentate pe larg metodele de recuperare a produselor chimice şi a hidrocarburilor rezultate din epurarea apelor reziduale.

Ultimul capitol, al noulea, se ocupă de protecţia mediului înconjurător. Se prezintă influenţa apelor reziduale petrochimice asupra apelor din bazine, poluarea apelor, mărilor şi oceanelor. Tot aici se discută despre protecţia litoralului Mării Negre împotriva contaminării cu ţiţei şi produse petrochimice lichide sau petroliere.

Lucrarea, prin subiectul inedit abordat, se adresează, cu precădere, specialiştilor din industria chimică, petrochimică şi petrolieră care îşi desfăşoară activitatea în compartimentele de conducere, desfacere, export, şi import societăţi de comerţ exterior, celor ce manipulează produse chimice, petrochimice şi petrol, se ocupă de coroziune şi protecţia mediului înconjurător, cît şi altor categorii de specialişti dornici să-şi completeze cunoştinţele în acest domeniu.

C. A. COCIAŞU

SOFIA NEGRIȚESCU
VERONICA VIȘAN
DAN BELU
RODICA DRĂGOI
GABRIELA PENCU
MĂDĂLINA VLAD

Elaborarea unor metode potențiometrice de analiză a principiilor active din forme farmaceutice de Tomanol

C.Z.: 543.257.1:615.3

S-au întreprins studii analitice pentru determinarea 1-fenil-2,3-dimetil-4-izopropilaminopirazolonei (bază liberă, clorhidrat și, respectiv, tartrat acid) în prezența fenilbutazonei (1,2-difenil-4-n-butil-3,5-dioxopirazolidin) în trei forme farmaceutice de Tomanol. Tomanolul, sub formă de drajeuri, fiole sau supozitoare are o acțiune analgezică, antipiretică și antireumatică. Metodele analitice, bazate pe extracția selectivă a principiilor active, urmate de determinarea lor cantitativă prin gravimetrie, volumetrie sau spectrofotometrie s-au comparat cu noile metode potențiometrice propuse.

The analytical studies for the determination of 1-phenyl-2,3-dimetyl-4-isopropylaminopyrazolon (as free base, hydrochloride and acid tartrate, respectively) in the presence of phenylbutazone (1,2-diphenl-4-n-butyl-3,5-dioxopyrazolidin) have been performed on three pharmaceutical formulations of Tomanol. Tomanol, in form of coatings, injection or suppositories, has an analgesic, antipyretic and anti-rheumatic action. Analytical methods based on selective extraction of active principles, followed by their quantitative determination by gravimetry, volumetry and spectrophotometry were compared with the new proposed potentiometrical methods.

Было проведено аналитическое изучение определения 1-фенил-2,3--диметил-4-изопропиламинопиразолона (свободное основание, хлоргидрат и, соответственно, кислый тартрат) в присутствии фенилбутазона (1,2-дифенил-4-н-бутил-3,5-диоксо-пиразолидин) в трех фармацевтических формах Томанола. Томанол, в виде драже, ампул или супозиторов имеет аналгезическое, антипиретическое и антиревматическое действие. Аналитические методы, основанные на селективной экстракции активных веществ с последующим количественным определением гравиметрией, волюметрией или спектрофотометрией сравнивались с предложенными новыми потенциометрическими методами.

Tomanolul este un produs care conține izopirin (1-fenil-2,3-dimetil-4-izopropilamino-5-pirazolona), în diverse forme: bază (I), clorhidrat, sau tartrat acid și fenilbutazonă (1,2-difenil-4-*n*-butil-3,5-dioxopirazolidin) (II) în raportul 2 : 1 sau 3 : 1. Produsul Tomanol este un medicament cu acțiune analgezică, antipiretică, utilizat în afecțiunile cronice, reumatice și se prezintă sub trei forme de condiționare: drajeuri, fiole și supozitoare (formulele I și II).

Datorită structurii lor apropiate, fenilbutazona și izopirinul fiind derivați ai pirazolonei, determinarea lor în prezență a constituit o problemă dificilă.

În literatura de specialitate se indică o serie de metode, care pot fi grupate în felul următor:

— metode de separare și identificare prin cromatografie pe strat subțire [1, 2];

— metode spectrofotometrice în ultraviolet, dintre care unele se bazează pe absorbția diferențiată a celor două principii active în mediu acid și alcalin și altele pe separarea cromatografică pe strat subțire, urmată de extracția în mediu alcalin și examinarea spectrofotometrică în ultraviolet [3—10];

— metode colorimetrice, care se bazează pe diferite reacții de culoare ale fenilbutazonei: oxidarea cu permanganat de potasiu în mediu alcalin la cald [11], reducerea acidului fosfomolibdenic sau a acidului fosfowolframic [12], sau reacții bazate pe formarea de coloranți azoici cu aminele ce rezultă din hidroliza acidă a fenilbutazonei [13, 14];

— metode de titrare potențiometrică în mediu neapos, folosind ca soluție de titrare fie KOH în metanol [15], fie soluție de $NaBH_4$ [16, 17].

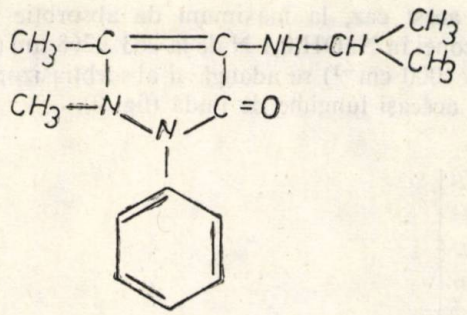
Studiul analitic efectuat a avut drept scop, găsirea celei mai adecvate și în același timp mai simple și precise metode de dozare, pentru izpirin și fenilbutazonă aflate în amestec, în cele trei formule.

Partea experimentală

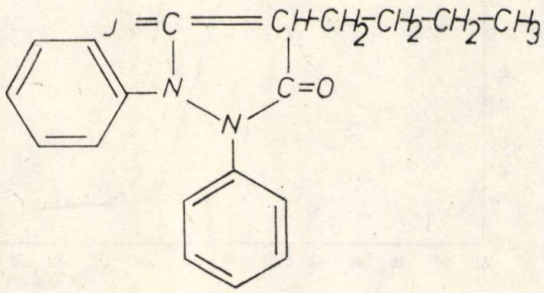
Pe baza datelor din literatură și a unor determinări prealabile, s-a stabilit că se pot titra potențiometric diferențiat următoarele substanțe:

— izopirin bază (24%) și fenilbutazona sodică (12%) în prezența xilinei, dietanolaminei, metabi-

Dr. farm. SOFIA NEGRIȚESCU, chim. VERONICA VIȘAN, ing. DAN BELU, ing. RODICA DRĂGOI, chim. GABRIELA PENCU și chim. MĂDĂLINA VLAD, Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice—București.



(I)



(II)

sulfitului de sodiu și etanolului în cazul produsului Tomanol fiole;

— izopirin clorhidrat (0,20 g/drajeu) și fenilbutazona (0,10 g/drajeu) în prezența $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, PVP, amidonului, gelatinei, stearatului de magneziu, CMC—Na și excipienților pentru drajefiere, la produsul Tomanol drajeuri;

— izopirin tartrat acid (0,645 g/supozitor) și fenilbutazona (0,20 g/supozitor) în prezența vitepsolului la Tomanol supozitoare.

Aceasta a fost posibil datorită faptului că saltul de potențial corespunzător punctului de echivalență a fiecărui component enumerat din amestecul de analizat este suficient de mare și distinct.

Determinările experimentale s-au realizat la început pe amestecuri sintetice de izopirin (sub cele 3 forme) și fenilbutazonă, în proporția din produsele studiate, efectuîndu-se apoi determinările și pe probele luate în studiu.

În funcție de forma sub care se găsește izopirinul, produsele au fost solubilizate în diferiți solvenți, și anume: în cazul produsului Tomanol drajeuri, proba (circa 0,5000 g) s-a dizolvat inițial în 3 ml alcool metilic și apoi în 30 ml acetonă; pentru Tomanol supozitoare, proba (circa 1,5000 g) s-a dizolvat în 15 ml eter, apoi în 30 ml acetonă, iar la fiole s-au luat în lucru 5 ml probă, peste care s-au adăugat 20 ml acetonă și 8,5 ml acid clorhidric 0,1 N, aducîndu-se apoi soluția la balon cotat de 50 ml cu acetonă. La efectuarea titrării, s-au pipetat 3 ml din această soluție, în vasul de titrare, peste care s-au adăugat circa 50 ml acetonă. Ca titrant s-a folosit în toate cazurile o soluție de hidroxid de potasiu 0,1 N în metanol.

Curbele de titrare potențiometrică au fost obținute folosind un aparat de titrare automată alcătuit din autobiureta ABU 12, titratorul TTT 2, înregistratorul SBR 2C (Radiometer) și un sistem de electrozi sticlă—calomel (tip G202C și K401 Radiometer).

Rezultate și discuții

Rezultatele determinărilor experimentale obținute prin metoda potențiometrică, în cazul diferitelor forme de Tomanol, sînt cuprinse în tabelul 1.

Se observă că, în cazul produsului sub formă de fiole, rezultatele obținute pentru fenilbutazonă au fost mult mai mari decît cele teoretice, acest lucru explicîndu-se printr-o hidroliză parțială în mediu acid, degradare discutată în literatură [19—22].

Metoda de titrare potențiometrică indicată în literatură [15], în cazul produsului Tomanol fiole, se bazează pe tratarea probei dizolvate în acetonă, cu HCl 1 N, pentru transformarea fenilbutazonei sodice în bază liberă și a izopirinului în clorhidrat, fapt care permite titrarea potențiometrică diferențiată cu KOH în metanol. Din figura 1 se observă că prima treaptă corespunde neutralizării acidului tare (excesul de HCl), a 2-a treaptă, acidului mai slab decît HCl, în cazul studiat izopirin clorhidrat, iar a 3-a treaptă corespunde neutralizării fenilbutazonei, care este acidul cel mai slab (fig. 1).

Metoda spectrofotometrică indicată în literatură pentru tabletele de Rheumanol [5], care se bazează pe absorbția diferențiată a izopirinului în HCl și a fenilbutazonei în NaOH 0,1 N, aplicată în cazul fiolelor de Tomanol, a dat rezultate precise și reproductibile numai pentru dozarea izopirinului (eroare relativă ±5%), în cazul fenilbutazonei obținîndu-se, de asemenea, rezultate mult mai mari.

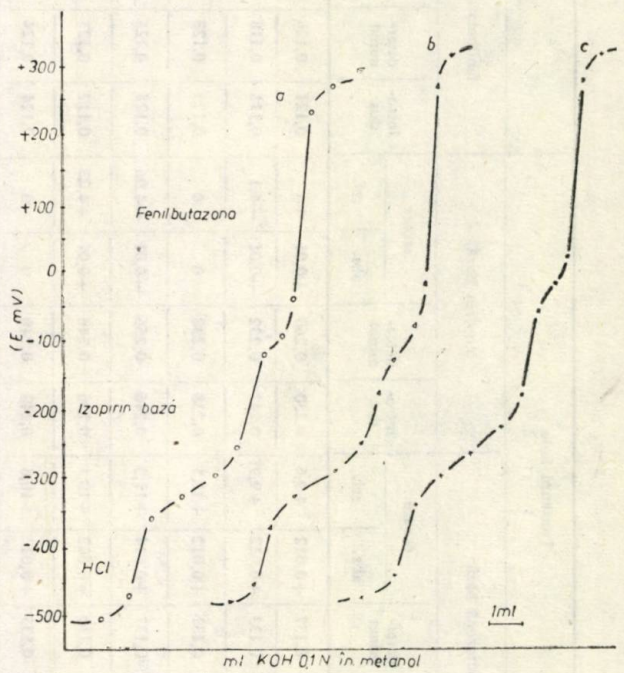


Fig. 1. Curbele de titrare potențiometrică a produsului Tomanol:
a — fenilbutazonă și izopirin bază — substanțe pure;
b — Tomanol fiole (Byk-Gulden); *c* — probă fiole (produs indigen).

Tabelul 1

Nr. crt.	Tomanol fiole 1 : 2						Tomanol drajeuri 1 : 2						Tomanol supozitoare 1 : 3,225					
	fenilbutazonă bază			izopirin bază			fenilbutazonă bază			izopirin HCl			fenilbutazonă bază			izopirin bitartrat		
	introdus	determinat	eroare	introdus	determinat	eroare	introdus	determinat	eroare	introdus	determinat	eroare	introdus	determinat	eroare	introdus	determinat	eroare
			abs. rel.			abs. rel.			abs. rel.			abs. rel.			abs. rel.			abs. rel.
1	0,125	0,137	+0,012 +9,6	0,250	0,260	+0,01 +4	0,121	0,126	+0,005 +4,1	0,242	0,252	+0,01 +4,1	0,061	0,063	+0,002 +3,27	0,196	0,203	+0,007 +3,5
2	0,121	0,133	+0,012 +9,91	0,242	0,232	—0,01 —4,1	0,118	0,118	0 0	0,236	0,226	—0,01 —4,23	0,065	0,062	—0,003 —4,6	0,209	0,209	0 0
3	0,119	0,131	+0,012 +10,1	0,238	0,238	0 0	0,123	0,128	+0,005 —4	0,246	0,246	0 0	0,063	0,066	+0,003 +4,7	0,203	0,213	+0,01 +4,9
4	0,123	0,137	+0,014 +11,3	0,246	0,256	—0,01 —4,06	0,125	0,125	0 0	0,250	0,260	+0,01 +4	0,059	0,059	0 0	0,190	0,184	—0,006 —3,1
5	0,118	0,130	+0,012 +10,1	0,236	0,246	+0,01 +4,23	0,117	0,123	+0,006 +5,1	0,234	0,234	0 0	0,060	0,062	+0,002 +3,3	0,193	0,200	+0,007 +3,6
6	0,120	0,133	+0,013 +10,8	0,240	0,240	0 0	0,124	0,124	0 0	0,248	0,248	0 0	0,064	0,064	0 0	0,206	0,206	0 0

În acest caz, la maximum de absorbție a fenilbutazonei în NaOH 0,1 N de la 263—268 nm (38,02—37,3×1000 cm^{-1}) se adaugă și absorbția izopirinului de la aceeași lungime de undă (fig. 2).

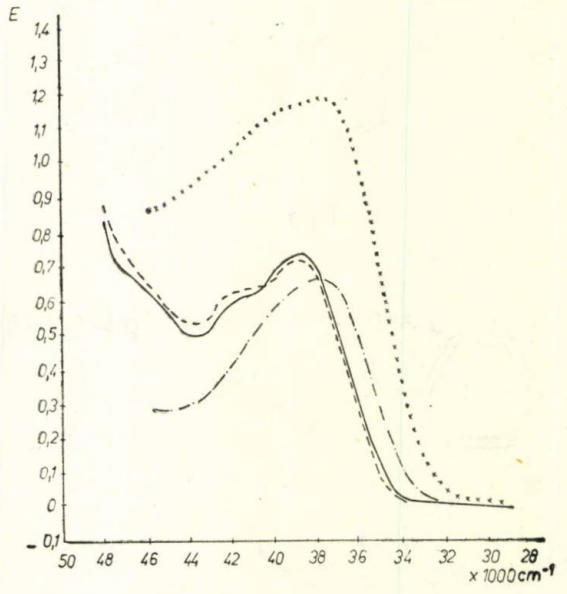


Fig. 2. Spectrele în UV ale principiilor active din Tomanol fiole:
— izopirin în HCl 0,1N (0,002%); ... produs indigen în HCl 0,1N; —·— fenilbutazona în NaOH 0,1N (0,001%); * * * produs indigen în NaOH 0,1N.

Din aceste motive, pentru dozarea fenilbutazonei din Tomanol fiole, s-a optat pentru metoda bazată pe extracția selectivă în eter, în mediu acid, urmată de evaporarea la sec și determinarea gravimetrică a reziduului uscat în vid. Izopirinul s-a determinat prin metoda potențiometrică, iar pentru calculul conținutului s-a utilizat relația:

$$\text{izopirin (g/100 ml)} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot f \cdot 0{,}02453 \cdot 10}{a} \, 100$$

V_1 este volumul de titrant utilizat pentru HC în exces, ml;
V_2 — volumul de titrant utilizat pentru izopirin, ml;
f — factorul soluției KOH 0,1 N;
0,02453 — echivalentul corespunzător izopirinului;
a — ml probă luați în lucru.

În cazul produsului Tomanol drajeuri, metoda indicată în literatură [16], care se bazează pe separarea izopirinului clorhidrat de fenilbutazonă prin extracție selectivă cu eter etilic și titrarea acidobazică în mediu apos și neapos este laborioasă, motiv pentru care s-a stabilit o metodă de titrare potențiometrică rapidă și precisă. Datorită prezenței izopirinului sub formă de clorhidrat, nu a mai fost necesară adăugarea acidului clorhidric, titrarea efectuîndu-se direct. Se disting două salturi nete de potențial (fig. 3), primul corespunzător izopirinului clorhidrat, iar al doilea fenilbutazonei.

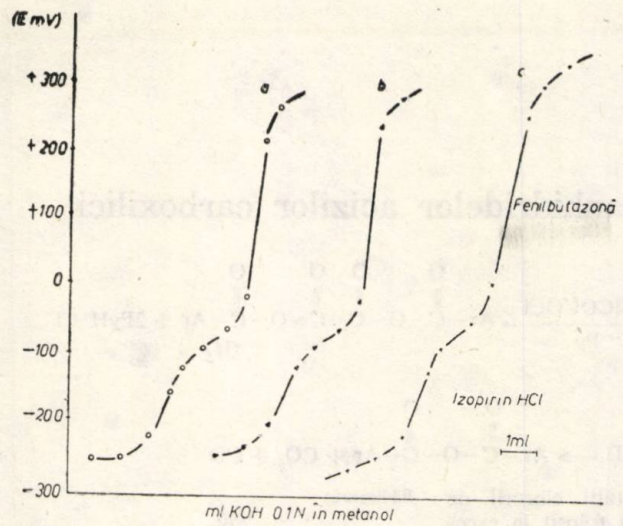


Fig. 3. Curbele de titrare potenţiometrică a produsului Tomanol:
a — fenilbutazonă şi izopirin clorhidrat, substanţe pure; *b* — nuclee (drajeuri fără cuşe); *c* — probă drajeuri (produs indigen).

Pentru calculul conţinutului în izopirin clorhidrat şi fenilbutazonă pe drajeu s-au utilizat relaţiile:

$$\text{izopirin}\cdot\text{HCl (g/drajeu)} = \frac{V_1 \cdot f \cdot 0{,}02997 \cdot G_m}{a}$$

$$\text{fenilbutazonă (g/drajeu)} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot f \cdot 0{,}03083 \cdot G_m}{a}$$

V_1 — este volumul de titrant utilizat pentru neutralizarea izopirinului clorhidrat, monohidrat, ml;
V_2 — volumul de titrant utilizat pentru neutalizarea fenilbutazonei, ml;
f — factorul soluţiei de KOH 0,1N;
0,02997; 0,03083 — echivalenţii corespunzători izopirin·HCl·H_2O, respectiv fenilbutazonei;
G_m — greutatea medie a drajeurilor;
a — cantitatea de probă luată în lucru.

Rezultatele obţinute prin această metodă sînt reproductibile pentru ambele principii active, eroarea relativă fiind în jur de ±4% (tabelul 1).

În cazul ultimului produs studiat, Tomanol supozitoare, datele din literatură [19] indică pentru dozarea fenilbutazonei extracţia selectivă cu eter etilic în mediu acid, urmată de titrarea acidobazică, în prezenţa fenolftaleinei, ca indicator, iar pentru izopirin tartrat acid, o titrare directă cu NaOH 0,1 N, din care se scade volumul (ml) aflat iniţial pentru dozarea fenilbutazonei. Metoda este de asemenea laborioasă. necesitînd extracţii repetate cu eter; de aceea, şi în cazul acestui produs s-a stabilit o metodă de titrare potenţiometrică. La titrare se disting de asemenea două salturi de potenţial (fig. 4), primul corespunzător izopirin tartrat acidului, iar al doilea fenilbutazonei.

Pentru calculul conţinutului de izopirin tartrat acid şi fenilbutazonă pe supozitor s-a utilizat acelaşi procedeu ca şi în cazul drajeurilor, cu diferenţa că echivalentul izopirin bitartratului este 0,03952.

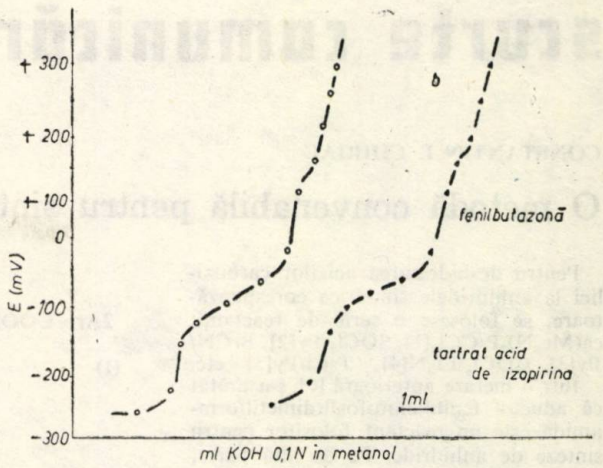


Fig. 4. Curbele de titrare potenţiometrică a produsului Tomanol:
a — fenilbutazonă şi izopirin tartrat acid, substanţe pure; *b* — probă supozitoare (produs indigen).

Concluzii

Prin studiile experimentale efectuate s-au stabilit metodele optime de dozare pentru izopirin şi fenilbutazonă aflate în amestec, ca principii active în produsul Tomanol, sub cele trei forme: drajeuri, fiole şi supozitoare.

Metodele potenţiometrice stabilite sînt simple, rapide şi precise, eliminîndu-se separarea componentelor prin extracţii repetate cu diverşi solvenţi, aşa cum prevăd datele din literatură.

Pentru fiecare produs în parte, s-au efectuat mai întîi dozări potenţiometrice pe amestecuri de concentraţii cunoscute.

În tabelul 1, se poate urmări reproductibilitatea rezultatelor şi eroarea de analiză, care este cuprinsă în limitele de ±4%, în valoare relativă, cu excepţia celor obţinute în cazul determinării fenilbutazonei din Tomanol fiole.

Bibliografie

1. WEGLOWSKA, W. şi SZYSKO, E., Farmacia Pol., **29**, nr. 4, 1973, p. 309
2. MARK, TH., Pharm. Ztg., **115**, nr. 5, 1970, p. 139.
3. EL-KOMMOS, M. E., Analyst, **108**, 1983, p. 1 144.
4. GOLUCKI, Z. şi KOBYLINSKA, L.A., Acta Pol. Pharm. **35**, nr. 2, 1978, p. 233.
5. GRABOWICZ, W., Farmacja pol., **28**, nr. 12, 1972, p. 185.
6. KOGET, T. A., KAGAN, F. E., MITCHENKO, F. A., KIRICHENKO, L. A., Farm. Zh. (Kiev), 4, 1979, p. 40.
7. BLÁŽEK, J., KRÁČMAR, J, ČSLKÁ Farm., **16**, nr. 9, 1967, p. 437.
8. WAHBI, A. M., ABOU EL-AILAH, M. K. şi RIZK M. S., J. Drug. Res., (r) Cairo, **4**, 1972, (1973), p. 153.
9. ABDINE HASSAN, ELSAYEDM. ABDEL-HADY şi ABDEL-HAMID, MOHAMED, E., Indian J. Pharm. Sci., **41**, nr 3, 1979, p. 118.
10. PAWELCZYK, E, WACHOVIAK, R., Chem' Anal. (Warsaw), **14**, nr. 4, 1969, p. 925.
11. STÁJER, G., VINKLER, E. şi SZABÓ, A.E., Pharmazie, **25**, 1970, p. 126,
12. BR O S. şi LUPOLI, G., Farmaco / Pavia / , Ediz. sci, **11**, 1956. p. 462.
13. HÖHLEIN, H., Pharmazie, **21**, 1966, p. 464
14. MAGGIORELLI, E., GANGEMI, G., şi CONTI, L., Bull. Chim. Farm. **105**, 1966, p. 893.
15. * * * Fişele tehnice Krka-Iugoslavia.
16. BACHRATA, M., SUBERT, J., BEZAKOVA, Z, şi ZNAZKO, L., Cslka Pharm., **25**, 1976, p. 98.
17. BEZAKOVA, Z., Pharm. Obz., **48**, nr. 2, 1979, p. 57.
18. * * * Fişele tehnice Byk-Gulden, Lomberg, Chemischer FabrikGmbH,.
19. PAWELCZYK, E. şi WACHOWIAK, R., Acta Polon Pharm., **26**, nr. 5, 1969, p. 433.
20. PAWELCZYK, E., WACHOWIAK, R., şi DISSER, T. Pharm. Pharmacol. **21**, nr. 5, 1969, p. 491.
21. SCHMID, R. W., Helvetica Chimica Acta, **53**, Fasc. 8, nr. 266, 1970, p. 2 239.
22. BECKSTEAD, H. D., KAISTHA, K. K., SMITH S. J. J. Pharm. Sci., 57, 1968, p. 1 952.

Intrat în redacţie: 2. VIII. 198.

scurte comunicări

CONSTANTIN I. CHIRIAC

O metodă convenabilă pentru sinteza anhidridelor acizilor carboxilici

Pentru deshidratarea acizilor carboxilici la anhidridele simetrice corespunzătoare, se folosesc o serie de reactanți, ca $(Me_3N)_3P/CCl_4$[11, $SOCl_2$/Py[2], BrCN/Py[3], $COCl_2/Et_3N$[4], TsCl/Py[5] etc.

Într-o lucrare anterioară [6], s-a arătat că aductul fenildiclorofosfitdimetilformamidă este un reactant folositor pentru sinteze de anhidride. Pe de altă parte, clorura de oxalil este un reactant cu multe aplicații în chimia organică pentru: clorocarbonilarea adamantanului[7], antracenului[8], pirenului și anisolului[9] etc. În această lucrare, s-a investigat aplicabilitatea acestui reactant la sinteze de anhidride ale acizilor carboxilici.

Partea experimentală

Sinteza anhidridei acidului p-toluic

La o soluție formată din 2,72 g (0,02 moli) acid *p*-toluic în 20 ml piridină anhidră, se adugă 1 ml (0,01 moli + +10% exces) clorură de oxalil sub agitare și răcire. După terminarea adăugării, se continuă agitarea 1 h în aceste condiții și 5—6 h la temperatura camerei. La sfîrșitul reacției, soluția obținută este turnată încet sub agitare, într-un amestec de gheață și apă (50—60 ml), cînd precipită anhidrida acidului *p*-toluic. Se filtrează și se spală de două ori cu cîte 15—20 ml apă rece, se usucă la vid, fără încălzire, timp de 2—3 h și apoi la 40—50°C pînă la uscare completă. Rezultă 2,43 g anhidridă cu randament 96% și p.t. 94—96°C după recristalizare din benezen.

În condiții similare, s-au obținut anhidridele 2—4 din tabelul 1.

Sinteza anhidridei acidului p-nitrobenzoic

3,34 g (0,02 moli) Acid *p*-nitrobenzoic se adaugă la 30 ml piridină anhidră și se încălzesc sub agitare pînă se obține o soluție clară. La această soluție caldă (40—50°C), se adaugă încet și sub agitare 1 ml (0,01 moli + 10% exces) clorură de oxalil. După adăugarea reactantului, se continuă agitarea la 50—60°C, timp de 5—6 h și se prelucrează mai departe ca în cazul anhidridei acidului *p*-toluic.

În condiții similare, s-au sintetizat anhidridele 5—9 din tabelul 1. Pentru fiecare anhidridă, s-a folosit cantitatea de piridină prezentată în tabelul 1.

Interpretarea rezultatelor

Anhidrida acidului *p*-toluic se obține cu randament ridicat, folosind numai 1 mol clorură de oxalil pentru 2 moli acid carboxilic, ceea ce duce la concluzia formării unei anhidride mixte instabile, în mod asemănător reacției cu fosgen[10], astfel:

$$2Ar-COOH + \frac{ClCOCOCl}{Py} \rightarrow \underset{(I)}{} \quad Ar-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Ar \quad \underset{(II)}{} + 2PyH^+Cl^-$$

$$(II) \longrightarrow Ar-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Ar + CO_2 + CO$$

Din cauza sensibilității clorurii de oxalil la umiditate, s-a folosit în exces de 10%.

Piridina folosită în această reacție ca acceptor de acid clorhidric și solvent a variat funcție de solubilitatea fiecărui acid carboxilic în acest solvent.

Prin această metodă, s-au obținut randamente mari la acizi carboxilici cu substituenți respingători de electroni în ciclul benzenic și randamente mai mici cu substituenți atrăgători de electroni. Randamentele scăzute obținute în cazul anhidridelor 8 și 9, pot fi explicate printr-un fenomen de împiedicare sterică, datorită grupărilor nitro sau clor din poziția orto. În general, randamentele au variat între 61 și 96%.

Pe această cale, s-au obținut anhidride ale acizilor carboxilici, la temperaturi joase sau moderate, în funcție de structura acidului, aplicînd o metodă comodă și simplă pentru sinteza acestor compuși.

Bibliografie

1. CASTRO, B. și DORMOY, J. R., Bull. Chem. Soc. France, 1971, p. 3 034.
2. CARPENTER, F. H., J. Am. Chem. Soc., 70, 1948, p. 2 964.
3. WORG, C. M., Synthesys Comm., 3, 1973, p. 63.
4. RINDERKNECHT, H., Helv. Chim. Acta, 47, 1964, p. 162.
5. BREWSTER, J. H. și CIOTTI, C. J., J. Am. Chem. Soc., 77, 1955, p. 6 214.
6. CHIRIAC, C. I., Rev. Chim., (București), 35, nr. 6 1984, p. 593.
7. TABUSHI, I., și ODA, R., J. Org. Chem., 33, 1968, p. 2 108.
8. LATHAM, A. G., J. Am. Chem. Soc., 70, 1948, p. 1 079.
9. TREIBS, W. și ORTTMANN, H., Chem. Ber., 93, 1960, p. 545.
10. WIELAND, T., Liebigs Ann., 572, 1951, p. 190.
11. STAAB, H. A., Chem. Ber., 95, 1962, p. 2 075.
12. BERLINER, E., J. Am. Chem. Soc., 74, 1952, p. 4 110.

Intrat în redacție: 12.II.1986

Tabelul 1

ANHIDRIDE OBȚINUTE DIN ACIZI CARBOXILICI ÎN PREZENȚĂ DE CLORURĂ DE OXALIL/Py CA REACTANT

	Anhidride a)	Randament b) %	p.t., c) °C	Piridină d) ml	p.t. din literatură e) °C
1	$(p\text{-}CH_3-C_6H_4-CO)_2O$	96	94—96	20	94—95[12]
2	$(p\text{-}CH_3O-C_6H_4-CO)_2O$	91	98—100	20	98—99[12]
3	$(C_6H_5-CO)_2O$	89	41—43	7	42—44[11]
4	$(C_6H_5-CH=CH-CO)_2O$	92	133—135	7	133—134
5	$(p\text{-}Cl-C_6H_4-CO)_2O$	78	192—194	20	192—193[12]
6	$(p\text{-}O_2N-C_6H_4-CO)_2O$	75	188—190	30	189—190
7	$(m\text{-}Br-C_6H_4-CO)_2O$	87	148—150	10	148—149
8	$(o\text{-}Cl-C_6H_4-CO)_2O$	64	78—80	10	77—79
9	$(o\text{-}O_2N-C_6H_4-CO)_2O$	61	135—137	10	135—136

Obs: a) Produșii au fost identificați prin compararea p.t. și spectrelor IR cu mostre autentice.
b) Randamente calculate față de acidul carboxilic folosit.
c) După recristalizare.
d) Cantitatea de piridină necesară pentru 0,02 moli acid carboxilic
e) Beilstein Handbuch der Organischen Chemie.

Dr. ing. CONSTANTIN I. CHIRIAC, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni" — Iași.

GEORGE KALMUȚCHI | MARIA MĂNOIU, CORNELIU MANOLIU, MARCELA PĂSCULESCU și LIGIA TÎRCĂ

Determinarea unor metale în țiței de Siberia de Vest

Una dintre problemele urmărite la studiul țițeiurilor este conținutul în metal al acestora, fapt care prezintă interes științific și practic. În general, metalele se găsesc în țițeiuri sub formă de compuși organici și, în special, sub formă de porfirine. Tocmai faptul că se găsesc sub formă de compuși organici determină modul de prelucrare a probei respectiv pregătirea ei pentru analiză.

Pentru determinarea conținutului de metale în țiței se utilizează metodele spectrometrice, cum ar fi absorbția atomică (AA) sau spectrometria de emisie în ultraviolet (UVE). Aceasta din urmă se poate folosi numai pentru determinarea unor cantități de metal sub 0,1% metal. În schimb, spectrometria de absorbție atomică poate fi utilizată pentru determinarea de diverse cantități de metale și precizia determinărilor este mult mărită. În cele ce urmează s-au aplicat ambele metode de dozare.

Lucrarea se referă la determinarea conținutului de metale într-un țiței provenit din Siberia de Vest, un amestec comercial, cu o compoziție apropiată de cea a țițeiului de tip Samotlorsk. După datele lui Varfolomeev și Habibullin [1], acest țiței conține 1,28% sulf, 0,15% azot, 1,24% asfaltene, 11,5% bitum și 6,6% parafine. Prin fracționare au fost obținute din acest țiței trei fracțiuni, și anume: o fracțiune i — 350°C, o fracțiune 350—540°C (motorină de vid) și un reziduu > 540°C. Prima fracțiune a fost analizată prin UVE, iar ultimele două fracțiuni au fost analizate atît prin UVE, cît și prin AA.

În vederea determinărilor efectuate prin spectrometria de absorbție atomică, probele au fost pregătite prin uscare și calcinare în prezență de acid sulfuric de puritate spectrală. Cenușa obținută a fost dizolvată în cantitatea minim necesară de acid azotic și apoi adusă cu apă distilată la un volum de 25 cm³.

Acest procedeu a permis să se pregătească etaloane în soluție apoasă de nichel, cupru, fier, calciu, magneziu, vanadiu și titan. Fotometrările s-au făcut în absorbție atomică cu spectrofotometrul AA de tip SP 90 A UNICAM—Anglia. Condițiile de fotometrare pentru fiecare metal în parte au fost cele indicate în cartea tehnică a aparatului.

Calcul, magneziul, vanadiul și titanul au fost determinate în flacără de protoxid de azot-acetilenă, iar nichelul, cuprul și fierul, în flacără de acetilenă-aer. Sodiul s-a determinat în emisie atomică în flacără de acetilenă-aer.

Pentru determinările efectuate prin spectrometrie de emisie în ultraviolet, probele au fost arse și calcinate la 500°C. Cenușa rezultată a fost dezagregată cu un amestec de HCl 10% + HNO_3 10% (1 : 1). Soluția obținută a fost concentrată pe electrodul de cărbune, după care a fost arsă în arc electric și spectrul rezultat a fost înregistrat pe o placă fotografică, supusă fotometrării, pentru a se obține valori cantitative. S-a folosit un spectrofotometru de tip PGS-2, Carl Zeiss Jena.

Rezultatele obținute la analiza celor trei fracțiuni de țiței de Siberia de Vest sînt prezentate în tabelul 1. În prima coloană este dat conținutul de metale al fracțiunii i — 350°C, determinat prin UVE. În coloanele 2—9 sînt prezentate datele obținute pentru fracțiunile 350—540°C și >540°C obținute atît prin UVE, cît și prin AA, comparativ cu valorile obținute de Habibullin [3] și de Kamianov și Aleșin [4]. În ultima coloană sînt prezentate datele obținute de Nadirov, Kotova, Kamianov ș.a. [2] folosind țiței de Siberia de Vest.

Din analiza acestui tabel s-a observat o bună concordanță între valorile obținute în studiul efectuat și valorile obținute de Nadirov, Kotova, Kamianov ș.a. [2], cu cele obținute de Habibullin [3] și cu cele obținute de Kamianov și Aleșin [4]. De asemenea, trebuie menționat că Habibullin [3] nu dozează decît Ni și V, iar Kamianov și Aleșin [4], utilizînd analiza prin activare cu neutroni, dozează Zn, Sc, Hf, V, Sb, Se, Cr, Fe, Ni și Co. Deci, concordanța amintită nu se referă decît la Ni, Fe și V, în cazul lui Kamianov și Aleșin și la Ni și V, în cazul lui Habibullin. Se poate constata și o bună concordanță între valorile efectuate prin AA și UVE. Analizele efectuate prin AA au permis o cunoaștere mai completă a conținutului de metale în cele două fracțiuni analizate.

Datele obținute sînt de un real folos pentru prelucrarea țițeiului de Siberia de Vest, în special în procesele de prelucrare avansată.

Concluzii

S-a determinat conținutul de metale în fracțiunile i — 350°C, 350—540°C și reziduul >540°C obținute dintr-un țiței de Siberia de Vest, un amestec comercial cu o compoziție apropiată de cea a țițeiului de Samotlorsk.

Determinările s-au efectuat prin spectrometrie de absorbție atomică și prin spectrometrie de emisie în UV. Valorile obținute prin ambele metode sînt în bună concordanță și sînt de un real folos în procesele de prelucrare avansată a țițeiului.

Bibliografie

1. MUSAEV, I. A., KURAȘOVA, E. H., SIMANIUK, R. N., POLIAKOVA, A. A., ERMAKOVA, L. S., SMIRNOV, M. B. și SANIN, P. I., Neftehimia, XXV, nr. 3, 1985, p. 315.
2. NADIROV, N. K., KOTOVA, A. V., KAMIANOV, V. F. ș.a. „Metali, v Neftiah", Ed. Nauka, Alma — Ata, 1984, p. 19.
3. HABIBULLIN, S. G., Buletine de analiză ale laboratorului, Baș NIINP, 1982.
4. KAMIANOV V. F. și ALEȘIN, G. N. Distribuția microelementelor în fracțiunile cu limite ridicate de fierbere și fracțiuni reziduale din titlul mixt de Siberia de Vest. Lucrare prezentată la Jasowice, R. P. Polonă, 1985.

Intrat în redacție: 2.IX.1986

Dr. chim. CORNELIU MANOLIU, Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Rafinării — Ploiești.

Dr. ing. MARIA MĂNOIU, chim. MARCELA PĂSCULESCU și chim. LIGIA TÎRCĂ, Institutul de Cercetări Produse Auxiliare Organice — Mediaș.

Tabelul 1

CONȚINUTUL ÎN METALE AL FRACȚIUNILOR OBȚINUTE DIN ȚIȚEIUL DE SIBERIA DE VEST

Conținutul de metal, p.p.m.	Fracțiunea i — 350°C, UVE	Fracțiunea 350 — 540°C				Reziduu > 540 °C				Țiței de Siberia de Vest	
		AA	UVE	Habibullin	Kamianov și Aleșin	AA	UVE	Habibullin	Kamianov și Aleșin	Nadirov ș.a.	
Nichel	0,45	0,73	1,60	20,0	0,37	47,75	50,4	85,0	33,0	0,5	14
Cupru	0,01	0,22	0,26	—	—	0,71	0,58	—	—	—	—
Fier	0,095	25,25	14,80	—	20,0	39,51	34,85	—	500,0	6	660
Sodiu	—	2,56	—	—	—	3,61	—	—	—	0,1	2 250
Calciu	—	2,12	—	—	—	3,73	—	—	—	—	—
Magneziu	—	3,03	—	—	—	3,26	—	—	—	—	—
Vanadiu	0,21	< 1	2,40	35,0	2,27	135,0	84,00	172,0	157,0	2,97	40
Titan	—	< 1	0,38	—	—	< 1	0,52	—	—	—	—

LADISLAU KÉKEDY, SAMUEL VARGA

Determinarea urmelor de oxigen dizolvat pe cale spectrofotometrică prin complexarea Mn(III) cu acid fosforic concentrat

Oxigenul dizolvat în apă se determină pe cale chimică prin metoda Winkler [1], care se bazează pe următoarele reacții:

$$4\,Mn^{2+} + 8OH^- = 4\,Mn(OH)_2 \quad (1)$$

$$4\,Mn(OH)_2 + O_2 + 2\,H_2O = 4\,Mn(OH)_3 \quad (2)$$

$$4\,Mn(OH)_3 + 12\,H^+ = 4\,Mn^{3+} + 12\,H_2O \quad (3)$$

$$4\,Mn^{3+} + 4\,I^- = 4\,Mn^{2+} + 2\,I_2 \quad (4)$$

După metoda originală, iodul eliberat prin reacția (4) se titrează cu tiosulfat. Urme de oxigen nu pot fi determinate pe această cale, din cauza dificultăților ce apar la titrarea unor cantități extrem de mici de iod. Din acest motiv, pentru determinarea urmelor de oxigen (de obicei, sub 0,1 p.p.m.) s-au elaborat diferite metode spectrofotometrice. Ele se pot grupa în trei categorii, după natura reacției ce stă la baza formării speciei colorate:

1. Metode directe, bazate pe acțiunea directă a oxigenului, fie a) asupra unor coloranți în formă leuco și oxidarea lor la forma colorată, fie b) asupra unor complecși metalici, în care atomul central se oxidează la o stare de oxidare superioară, formînd o combinație intens colorată. În cazul a), drept reactivi s-au utilizat: albastrul de metilen [2—7], safranina T [8], antrachinona [9—10], metil viologenul [11], indigo-carminul [12—21], pirogalolul [22]. În cazul b), s-a folosit complexul cupro-amoniacal [23—25], sau complecși de Fe(II) cu pirogalol sau pirocatechină [26, 27], cu citrat [28] sau cu 4,7-dihidroxi-1,10-fenantrolină [29].

2. Fixarea oxigenului prin reacția (2) și determinarea Mn(III) format prin reacția (3), fie sub forma de complex colorat cu EDTA [30], sau cu CyDTA [31,32], fie pe baza acțiunii oxidante a Mn(III) asupra unor indicatori redox, ca *o*-toluidina [33], N,N′-bis-(2-hidroxipropil)-*o*-fenilen-diamina [34], 3,3'-dimetilnaftidina [35] sau, mai recent, leucoberbelina [36,37].

3. A treia metodă constă în efectuarea reacțiilor (1—4) și fotometrarea iodului format, fie direct în extras cu cloroform [38, 39], fie pe baza reacției acestuia cu 3,3'-dimetilnaftidină [40].

Majoritatea reactivilor organici enumerați fiind greu accesibili, s-a elaborat o metodă spectrofotometrică pentru dozarea unor cantități mici de oxigen dizolvat pe baza reacțiilor (1—3) și fotometrarea complexului colorat (roz) al Mn(III) cu acidul fosforic:

$$4Mn^{3+} + 8H_3PO_4 = 4[Mn(PO_4)_2]^{3-} + 24H^+ \quad (5)$$

Prof. dr. chim. LADISLAU KÉKEDY, Universitatea din Cluj-Napoca. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Prof. chim. SAMUEL VARGA, Liceul de Chimie, Cluj-Napoca.

Partea experimentală

Proba de apă se colectează într-un vas Winkler. Se adaugă 2 ml $MnSO_4$ 40 % și 2 ml KOH 70%, apoi, vasul se închide și se agită puternic. Se lasă 5 min pentru depunerea precipitatului. Majoritatea lichidului clar pe deasupra precipitatului se sifonează, introducînd simultan în vas un gaz lipsit de oxigen, pentru a preveni intrarea aerului. După sifonare, se introduc în vas 20 ml H_3PO_4 concentrat; drept urmare, precipitatul se dizolvă. Soluția rezultată de culoare slab roz sau roșie, în funcție de cantitatea de oxigen din probă, se trece cantitativ într-un balon cotat de 100 ml și se completează pînă la semn cu apă distilată. După agitare, se măsoară absorbanța într-o cuvă de lungime $l = 5$ cm la $\lambda = 510$ nm, absorbanța maximă a complexului colorat. În cazul unor cantități mai mari de oxigen, se folosește o cuvă de $l = 1$ cm. Conținutul de oxigen corespunzător pentru absorbanța măsurată se stabilește pe baza unei curbe de etalonare.

Etalonarea

Curba de etalonare a fost trasată folosind două metode independente: A, utilizînd ape cu conținut cunoscut de oxigen și B, prin generarea coulombmetrică a unor cantități cunoscute de Mn(III) echivalente cu o anumită cantitate de oxigen.

A. Probe de apă cu conținut cunoscut de oxigen (urme) au fost pregătite, de asemenea, prin două căi: a) prin barbotare de gaz inert pe durate diferite printr-un volum de apă distilată, în prealabil saturată cu aer. Conținutul de oxigen după barbotare a fost determinat prin metoda Winkler, apoi prin metoda spectrofotometrică descrisă; b) după o altă metodă, s-au umplut vase Winkler de diferite volume cu apă distilată saturată cu aer. Conținutul de oxigen s-a calculat pe baza tabelelor de saturație. Acest conținut a fost apoi determinat spectrofotometric.

B. După cea de-a doua metodă de etalonare, cantități cunoscute de Mn(III) au fost generate pe cale coulombmetrică [41, 42]. În acest scop, într-un balon cotat de 100 ml s-a introdus 20 ml H_3PO_4 concentrat, 5 ml $MnSO_4$ 40% și s-a completat pînă la semn cu apă distilată. Această soluție s-a transferat într-o celulă de electroliză cu electrozi de platină, lăsînd să treacă prin celulă un curent de electroliză constant de $I = 10$ mA, pe intervale diferite. După oprirea generării, se scoate cu o pipetă de 5 ml. respectiv, 25 ml de soluție (cuvă de 1 cm, respectiv, de 5 cm) și se determină absorbanța după metoda descrisă la modul de lucru. Cantitățile echivalente de oxigen se calculează pe baza legii lui Faraday, 1 coulomb = 0,5692 mg Mn(III) = = 0,0828 mg O_2.

Reprezentînd absorbanțele probelor etalon în funcție de conținutul cunoscut de oxigen, se obțin drepte de etalonare perfecte. În toate cazurile, absorbanțele determinate se corectează cu absorbanța unei probe oarbe.

Cantitatea minimă de oxigen ce se poate determina pe această cale este de 0,2 p.p.m. (cuvă de 1 cm), respectiv, de 0,015 p.p.m. (cuvă de 5 cm).

Bibliografie

1. WINKLER, L. W., Ber., **21**, 1888., p. 2 833.
2. ROTSHTEIN, V. P. și SHEMYAKIN, V. N., Teploenergetika, **9**, 1962, p. 54.
3. SUTOTSKII, C. P. și GRAMATCHIKOV, M. V., Teploenergetika, **13**, 1966, p. 86.
4. DEVDARIANI, I. V., PARTSKHALADZE, K. G., PETRUZASHVILI, L. G., și SHMALTSEL, G. N., Teploenergetika, **17**, 1970, p. 16.
5. POTTER, E. C. și WHITE, J. F., J. Appl. Chem., 7, 1957, p. 459.
6. HAMLIN, P. A., și LAMBERT, J. L., Anal. Chem., **43**, 1971, p. 618.
7. GOODFELLOW, G. I. și WEBBER, H. M., Analyst, **104**, 1979, p. 1 105 și 1 119.
8. ALEKSOVSKI, V. B., Zavod. Lab., **28**, 1962, p. 1 140.
9. PIERRAIN, P., Chimie anal., **42**, 1960, p. 78.
10. KUWANA, T., Anal. Chem., **35**, 1963, p. 1 398.
11. LITSOV, N. Y., VOITENKO, V. A. și KACHAN, A. A., Zhurn. Anal. Khim., **33**, 1978, p. 1 855.
12. EFIMOV, V. V., Biochem. Z., **155**, 1925, p. 371.
13. LOOMIS, W. F., Anal. Chem., **26**, 1954, p. 402 și **28**, 1956, p. 1 347.
14. VAN CAUWENBERGHE, H., și CLERCK, J., Chem. Abstr., **50**, 1955, 3 708.
15. WICKERT, K. și JAPP, E., Z. Anal. Chem., **145**, 1955, p. 333.
16. POTTER, E. C., J. Appl. Chem., 1957, p. 286.
17. MEYLING, A. H., FRANK, G. H., Analyst, **87**, 1962, p. 60.
18. JOHN, St., WINEFORDNER, J. D. și SILDER W. S., Anal. Chim. Acta, **30**, 1964, p. 49.
19. JEREMANIS, J., Chem. Abstr., **77**, 1971, 46659 q.
20. MOHAPATRA, S. C., și JOHNSON, W. H., Indian J. Technol., **18**, 1980, p. 219.
21. NAITO, E., HAN KOOK NAM și LAWSON, F., Anal. Abstr., **43**, 1982, 6B112.
22. DUNCAN, I. A., HARRIMAN, A., și PORTER, G., Anal. Chem., **51**, 1979, p. 2 206.
23. PIERRAIN, P., Chimie Anal. **42**, 1960, p. 78.
24. STANIMILOVA, M., Chem. A str., **72**, 13933u.
25. MOTTOSI, K. și IOKONE, K., Chem. Abstr., **83**, 157491x.
26. WOLF, H. U., ZANDER, R. și LANG, W., Anal. Biochem., **74**, 1976, p. 585.
27. LANG, W., WOLF, H. U. și ZANDER, R., Anal. Biochem., **92**, 1979, p. 255.
28. HAMAMOTO, O., NAKAYAMA, M. și TAKAHATA, M., Chem. Abstr., **92**, 134550n.
29. POE, D. P., și DIEHL, H., Talanta, **21**, 1974, p. 1 065.
30. RAHIM, S. A., și MOHAMED, S. H., Talanta, **25**, 1978, p. 519.
31. SASTRY, G. S., HAMM, R. E. și POOL, K. H. Anal. Chem., **41**, 1969, p. 857.
32. MALAIYANDI, M. și SASTRI, V. S., Talanta **30**, 1983, p. 983.
33. McCRUMB, F. R. și KENNY, W. R., Amer. Water Wks. Ass., **21**, 1929, p. 400.
34. OSTROWSKI, S., JARINSKA, Z., și ZOTEDZIOWSKA, Z., Anal. Abstr., **14**, 1967. 1092.
35. FADRUS, H., MALY, J., Analyst, **96**, 1971, p. 591.
36. ALTMANN, H. J., Z. Analyt. Chem., **262**, 1972, p. 97.
37. KÜNNEMANN, H. și BASHAMOHIDEEN, M., Experientia, **34**, 1978, p. 1 242.
38. LA MONT, B. D. și GORDON, N. E., Anal. Abstr., **6**, 1959, 4186.
39. DUVAL, W. S. et al., Anal. Abstr., **29**, 1975, 5H52.
40. BANKS, J., Analyst, **79**, 1954, p. 170 și **84**, 1959, p. 700.
41. BAREK, J., și BERKA, A., Chemické Listy, **73**, 1979, p. 1 027.
42. ATKINSON, G. F. și BYDON, G. A., Anal. Chim. Acta, **46**, 1969, p. 309.

Intrat în redacție: 11. IV. 1986

BARBU LEIBOVICI, MAGDA PETROVANU, BRAD SEGAL, LAZĂR MIHAI

Izolarea și caracterizarea unor saponine triterpenice din fructele de *Gleditschia triacanthos*

In ultimul timp, se acordă o importanță din ce în ce mai mare rolului saponinelor în prevenirea bolilor cardiovasculare prin efectul de reducere a colesterolului sanguin [1—3].

Mai mulți autori au pus în evidență în fructele de *Gleditschia triacanthos* prezența saponinelor sub formă glicozidică și agliconi [4—6], dar datele sînt contradictorii.

În vederea caracterizării mai complete a acestei plante larg răspîndite în țara noastră, cu potențial farmaceutic neexperimentat, s-a urmărit determinarea și caracterizarea saponinelor.

Pentru identificarea cromatografică a saponinelor triterpenice s-au folosit soluțiile alcoolice utilizate la identificarea și obținerea fracțiunilor flavonice obținute conform unei comunicări anterioare [7].

Pe punctele de start al cromatoplăcilor, avînd ca strat subțire Kieselgel G, se aplică 20—30 µl din soluțiile alcoolice ce conțin principiile extrase din frunze, fructe și extractul atomizat.

Pentru developare, s-au utilizat mai multe sisteme de solvenți, iar, pentru revelare, reactivul acid fosfomolibdenic-anisaldehidă.

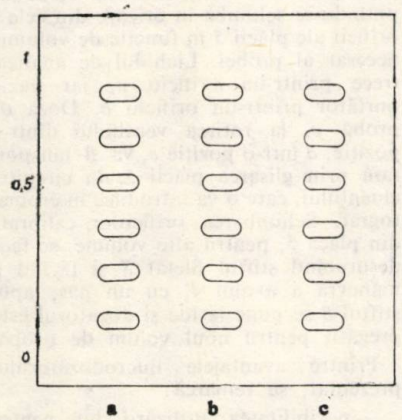


Fig. 1. Cromatograma fracțiunilor saponinice din GT:
a — frunze; *b* — fructe: *c* — extract

Sistemul de developare și valorile R_f ale spoturilor corespunzătoare saponinelor sînt date în tabelul 1.

Vizualizarea s-a obținut prin încălzirea cromatoplăcilor pulverizate cu următorul reactiv de vizualizare: 0,5 ml anisaldehidă, 10 ml acid acetic, 85 ml alcool metilic și 5 ml acid sulfuric concentrat (sol. A). În 10 ml din soluția A, se dizolvă 1 g acid fosfomolibdenic. După pulverizarea cu această soluție și încălzire, apar pete de culoare albastră.

În urma analizei cromatografice, s-au identificat 6 fracțiuni saponinice, atît în frunze, fructe, cît și în extract (fig. 1).

Izolarea și caracterizarea acidului oleanolic

Cercetările făcute anterior pe diferite fructe au demonstrat că saponinele sînt concentrate, în special, în stratul ceros [8]; luînd în considerare faptul că fructele de *Gleditschia triachantos* conțin un strat ceros destul de gros, s-a căutat să se identifice acidul oleanolic, folosind urmă-

Tabelul 1

SISTEMUL DE DEVELOPARE ȘI R_f-UL SAPONINELOR DIN *GLEDITSCHIA TRIACANTHOS*

Nr. fracțiunii	Sistem de developare	$R_f \times 100$
1	izopropanol—apă—acid formic	10
2	80 + 15 + 5	25
3		40
4	*n*-butanol—etanol—amoniac	50
5	7 : 2 : 5	65
6		80

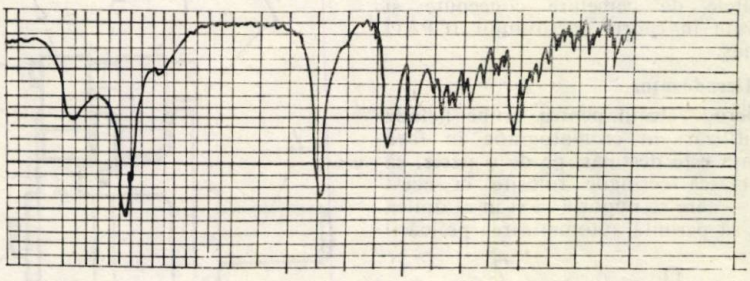


Fig. 2. Spectrul în IR al acidului oleanolic.

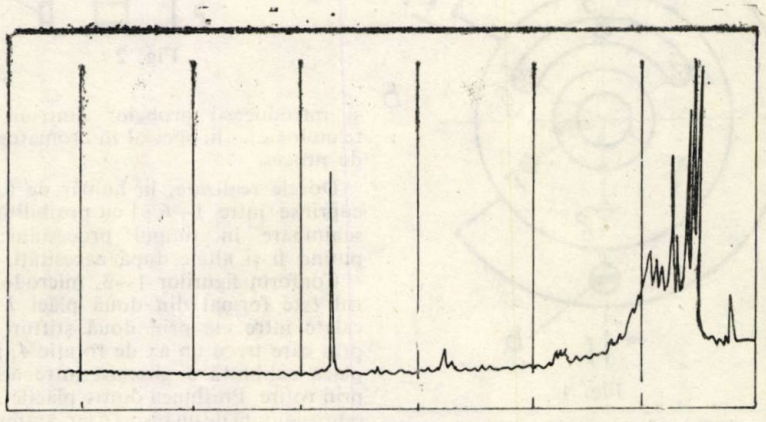


Fig. 3. Spectrul de RMN al acidului oleanolic.

Prof. dr. BARBU LEIBOVICI, Liceul Sanitar — Galați.
Prof. dr. doc. MAGDA PETROVEANU, Institutul Politehnic-Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Prof. dr. ing. BRAD SEGAL, Universitatea—Galați. Facultatea de Tehnologia Produselor Alimentare și Tehnica Pescuitului.
Dr. LAZĂR MIHAI, Institutul de Medicină și Farmacie — Iași. Facultatea de Farmacie.

toarea tehnică de extracție [9—11]: 1 kg fructe uscate și întregi se agită la rece cu 1 333 ml cloroform. Se separă extratul cloroformic, operația se repetă de încă 2 ori cu 1 500 ml solvent. Se reunesc extractele și se concentrează sub presiune redusă, pînă se obțin 150 ml concentrat. Acesta se toarnă în fir subțire, sub agitare mecanică, în 1 000 ml eter de petrol. Precipitatul format, de culoare alb-gălbuie, se lasă la rece 24 h. Acesta se filtrează, se spală pe filtru cu eter de petrol și se usucă. Se obține 1,5 g produs brut, ceea ce reprezintă un randament de 0,15%.

Acest produs dă intens reacția Liberman — Burchardt și, analizat cromatografic, în condițiile descrise anterior, arată că este format din 2 componenți unul în cantitate mai mare, urmat de al doilea cu valoare Rf foarte apropiată.

Purificat din alcool etilic cu cărbune activ, se obține un singur component cu punct de topire = 301—303°C.

S-a procedat la determinarea spectrului în IR al componentului izolat [12—14], determinîndu-se următoarele maxime de absorbție:

— 3 460 cm^{-1} pentru grupările OH;
— 2 990 cm^{-1} pentru grupările CH_3;
— 1 710 cm^{-1} pentru grupările COOH (dimer);
— 1 130 cm^{-1} pentru grupările CH_3.

Din determinările efectuate, rezultă că substanța izolată este acidul oleanolic, fapt confirmat și cu ajutorul analizei de RMN [15, 16].

Analiza de RMN arată următoarea dispunere a protonilor:

$$-CH_3 = 0{,}9-1;$$

$$-CH_2 = 1{,}2;$$

$$-OH = 1-5$$

Structura compusului izolat este deci cea prezentată în figura 4.

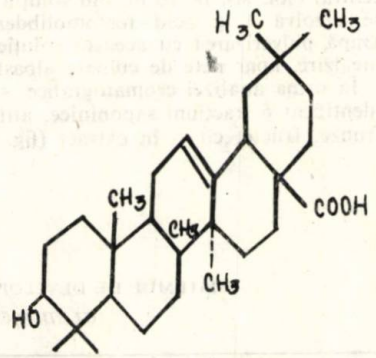


Fig. 4 Structura acidului oleanolic.

În concluzie, în frunzele, fructele și extractul atomizat obținut din fructele de *Gleditschia triacanthos* sînt prezentate 6 fracțiuni cu structură de saponine, în cantități mari fiind acidul oleanolic.

Bibliografie

1. SAUTIER, C. și DOUCET C., Atherosclerosis **34**, nr. 2, 1979 p. 233.
2. POTTER, J. D. Lancet, **56**, nr. 1, 1979, p. 223
3. PATHIRANA, C., GIBNEY și M. J. TAYLOR, T. G., Atherosclerosis, **36**, nr. 5, 1980, p. 595.
4. BELASU BRAMANIAN, S. K., NEELAKANTAN, S. și SESHADRI T. R., J. Sci. Ind. Research, **14**, nr. 1, 1955, p. 455
5. WEINGES, K., Phytochemistry, 3, nr. 2, 1964, p. 263.
6. PANONA, D., GHEORGHIEVA, E. și STANOEVA, E., Die Pharmazie **26**, nr. 5, 1971, p. 493.
7. LEIBOVICI, B., Rev. Chim. (București), **37**, nr. 1, 1986, p. 81.
8. RADLER, F., Bull. O.I.V., **41**, nr. 4, 1968, p. 403.
9. BUDZIKIEWICZ, H., DJERASSI, C. și WILLIAMS, D. H., Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry, II, Holden Day, Inc., San Francisco, London. Amsterdam, 1964.
10. REED, R. I., J. Chem Soc., **80**, nr. 10, 1958 p. 342.
11. COURTMEY, J. L., SHANNON, J. S., Tetrahedrone Lett, 13, 1963, 1425.
12. SHANNON, J. S., Austral J. Chem., **16**, nr. 6, 1963, p. 683.
13. WILLIAMS D. H., ș.a., J. Am. Chem. Soc. **85**, nr. 5, 1963, p. 209.
14. AGETA, H, IWAZA, K. și HATORI, S., Tetrahedron Lett. 13, 1963, p. 1947.
15. OPREA, N., Spectroscopia de masă a compușilor organici, Ed. Dacia, Cluj, 1974.
16. SHANNON, J. S., McDONALD, C. G. și COURTNEY, J. L., Tetrahedron Lett, **13**, nr. 1, 1963, p. 173.

Intrat în redacție: 6.VI.1986

SABIN SÂRBU

Elemente de aparatură de cercetare

Se prezintă în continuare două din aparatele de cercetare concepute și realizate în cadrul Institutului ICPAO Mediaș.

1. Microdozator

Microdozatorul pentru probe lichide cu utilizări în cromatografia în fază gazoasă este destinat, pe de o parte, să înlocuiască seringile folosite în acest scop — care se importă — și în al doilea rînd, să permită automatizarea preluării

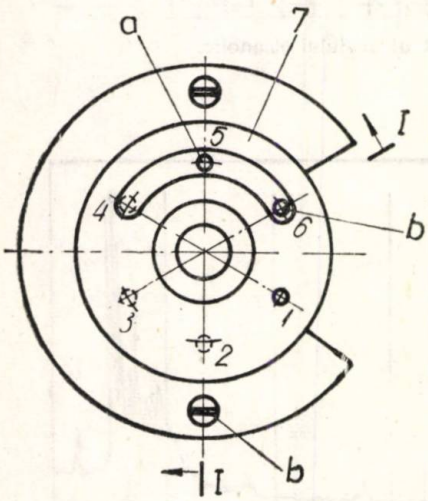


Fig. 1

Ing. **SABIN SÂRBU**, Institutul de Cercetări Produse Auxiliare Organice — Mediaș.

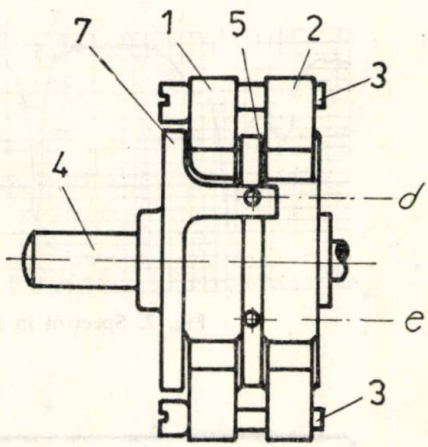


Fig. 2

și introducerii probelor dintr-un flux tehnologic — în special în cromatografia de proces.

Dozele realizate, în număr de 6, sînt cuprinse între 1—6 μl cu posibilități de schimbare în timpul procesului: ele putînd fi și altele după necesități.

Conform figurilor 1—3, microdozatorul este format din două plăci *1* și *2* calate între ele prin două știfturi *3* și prin care trece un ax de rotație *4*, iar o placă calibrată *5* glisează între acestea prin rotire. Presiunea dintre plăcile *1* și *2* este asigurată de un resort *6* iar antrenarea plăcii *5* de către axul *4* se face prin intermediul unei piese de legătură *7*, prin care trece un știft filetat *8*, acesta putîndu-se schimba în oricare din cele 6 orificii ale plăcii *5* în funcție de volumul necesar al probei. Lichidul de analizat trece printr-un orificiu *a*, iar gazul purtător printr-un orificiu *b*. Doza de probă *c*, la rotirea ventilului dintr-o poziție, *d* într-o poziție *e*, va fi tansportată prin glisarea plăcii 5, în circuitul eluentului, care o va introduce în cromatograf. Schimbarea orificiilor calibrate din placa 5, pentru alte volume, se face deșurubînd știftul filetat *8* și făcînd o manevră a axului *4*, cu un pas, apoi știftul *8* se pune la loc și dozatorul este pregătit pentru noul volum de probă.

Printre avantajele microdozatorului prezentat, se remarcă:

— posibilitatea utilizării lui pentru mai multe probe fără o uzură substanțială, care să influențeze reproductibilitatea analizei cu orice volum de probă;

— posibilitatea utilizării lui pentru orice lichide;

— prin combinarea cu un servomecanism de rotație, se poate utiliza la cromatografele de proces cu funcționare după program;

— înlăturarea oricăror erori subiective provenite din metodele de injectare a probei cu seringa, sau a celor obiective datorate uzurii în timp a seringii și a pierderilor de probă la injectare;

— este simplu și ușor de realizat.

2. Colector de probe gazoase

Colectorul de probe gazoase este conceput pentru analize instrumentale şi se utilizează la colectarea, stocarea şi darerea în circuitul de analize a unor probe dintr-un proces de reacţie a cărui durată este mult mai mică decît suma timpilor de analize.

$$t_r \ll ta$$

unde:

t_r este timpul de reacţie;
t_a — timpul de analiză a unui component.

de temperatură preferenţială dată de către o incintă termostatată.

În figurile 4 şi 5 se prezintă, schematic, funcţionarea unui astfel de colector de probe.

Colectorul de probe *1*, care are o construcţie similară cu un schimbător de căi ale circuitelor de gaz eluent şi de probe, poate include 1-*n* locuri de luat probe pe care apoi le stochează în condiţii de temperatură stabilite. El este antrenat de către motorul pneumatic *2*, cu mişcări sacadate, pas cu pas, cu impulsuri de presiune date de distribuitorul *3* şi comandate de la blocul central *4*. Blocul de comandă are în structura sa şi un regulator de temperatură pentru incinta termostatală 5 a cărei temperatură trebuie reglată în funcţie de natura probelor stocate, iar pentru stabilirea timpilor de culegere a probelor şi apoi de redare a lor pentru analize are două relee de timp, cu funcţionare independentă. În prima perioadă (egală cu timpul de reacţie) se stabilesc timpii de culegere a probelor şi numărul lor iar în faza a doua, cei de analize, care, în principiu, sînt mai mari. Dozele probelor 6 pot fi toate de acelaşi volum, ori, după preferinţă, se diferenţează în funcţie de procentul componenţilor din gazele de analizat.

Avantajele unui astfel de aparat sînt multiple şi printre ele se pot enumera:

— posibilitatea realizării unor studii complexe ale reacţiilor chimice sau ale transformării lor fizice, a căror timpi de desfăşurare sînt mult mai mici decît cere sistemul de analize;

— colectarea de probe dintr-un circuit de reacţie în doze bine stabilite şi la intervale de timp în funcţie de necesităţi;

— probele colectate se păstrează în condiţii de temperatură riguros controlate;

— dozele se pot schimba uşor şi se pot aranja în valori diferite între ele, în funcţie de scopul urmărit;

— comanda funcţionării colectorului se face unitar, de la un bloc de comandă central etc.

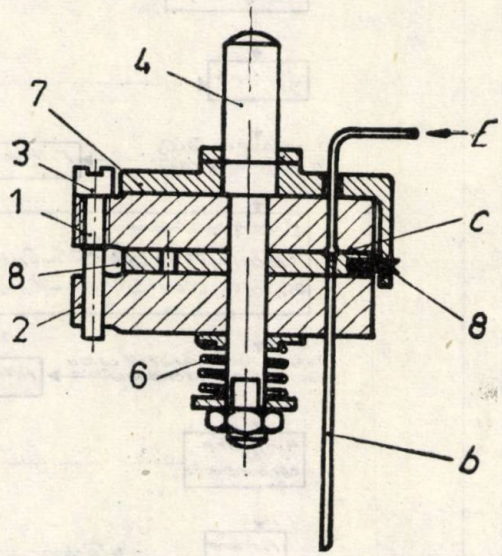


Fig. 3

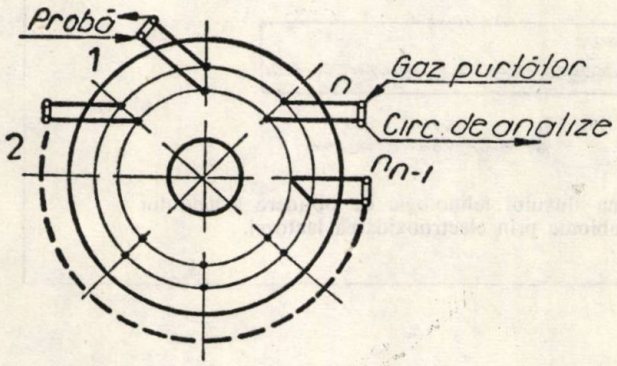


Fig. 4

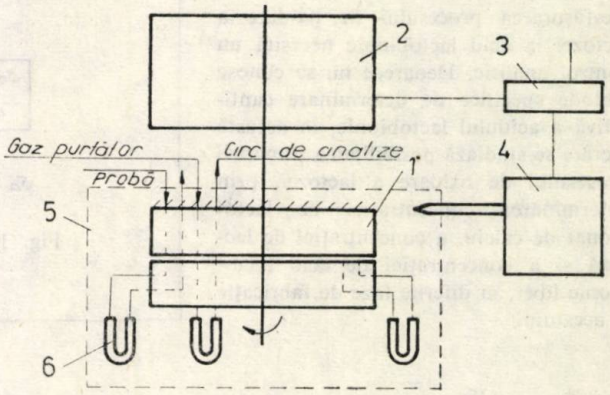


Fig. 5

Aparatul se utilizează în laboratoarele de cercetare care fac studii complexe fizico-chimice a căror timpi de reacţie sînt inferiori timpilor de analize, dar unde trebuie luate probe în diverse momente ale reacţiei.

Colectorul poate prelua mai multe probe la intervale de timp prestabilite în fracţiuni din timpul de desfăşurare a unei reacţii, iar redarea lor pentru analize se face tot după un program care, de obicei este altul decît la colectare. Stocarea probelor se face în condiţii

Bibliografie

1. * * * Brevet R.S.R. nr. 80416, 1982.

Intrat în redacţie: 13. V, 1986.

EVELINE POPOVICI, SAVEL IFRIM, MIHAI CRUCEANU

Controlul analitic în obținerea acidului lactobionic prin electrooxidarea lactozei

Acidul lactobionic este un acid organic polihidroxilic care, în ultimele decenii, prezintă o importanță cu totul deosebită, datorită proprietății sale de a forma cu eritromicina lactobionatul de eritromicină, un compus al eritromicinei injectabil intravenos [1], mult folosit în practica medicală. Într-adevăr, proprietățile terapeutice remarcabile ale eritromicinei au stimulat cercetări, atît pentru obținerea unor derivați insolubili în apă, destinați administrării orale, cît și pentru derivați solubili, pentru administrare parenterală. Sarea acidului lactobionic cu eritromicina face parte din ultima categorie de compuși.

În literatură [2], se arată că acidul lactobionic se obține prin oxidarea lactozei în mediu apos, în prezența bromului, cînd se separă, în final, sub formă de sare de calciu [3, 4].

Cercetări mai recente [5] au arătat că acidul lactobionic se poate obține prin oxidarea electrochimică a lactozei, în prezența unei mici cantități de bromură de potasiu și de carbonat de calciu. Se obține intermediar lactobionat de calciu în soluție, care prin procese de schimb ionic, folosind un cationit în formă hidrogen, trece în acid lactobionic soluție.

Desfășurarea procesului de oxidare a lactozei la acid lactobionic necesită un control analitic. Deoarece nu se cunosc metode specifice de determinare cantitativă a acidului lactobionic, în această lucrare se studiază posibilitatea urmăririi procesului de oxidare a lactozei, prin determinarea concentrației de lactobionat de calciu, a concentrației de lactoză și a concentrației de acid lactobionic liber, în diferite faze de fabricație a acestuia.

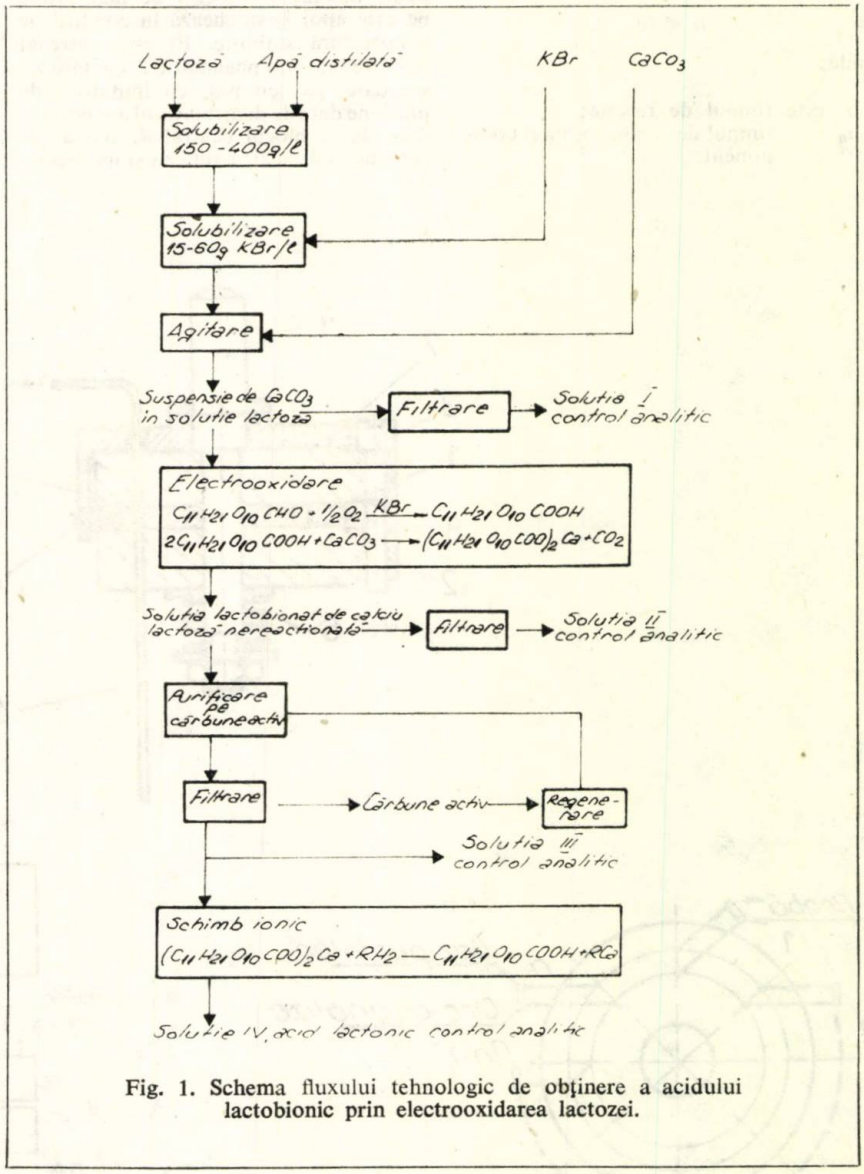


Fig. 1. Schema fluxului tehnologic de obținere a acidului lactobionic prin electrooxidarea lactozei.

Partea experimentală

Pentru a pune în evidență etapele în care este necesar controlul analitic al fabricației, în figura 1 este prezentată schema fluxului tehnologic de obținere a acidului lactobionic prin electrooxidarea lactozei. În afară de etapele indicate în schemă, se pot face determinări de lactoză și lactobionat de calciu, chiar în timpul procesului de electrooxidare, urmărindu-se astfel cinetica reacției de oxidare a lactozei.

Dozarea lactozei se face pe cale volumetrică, datorită proprietății grupării aldehidice de a reduce cationul cupric Cu^{2+} din soluția Fehling I. la cationul cupros Cu^{+}. Soluția Fehling I fiind în exces, cationul cupric rămas neredus va reacționa mai departe în mediul alcalin eliberînd iod, care se va titra cu tiosulfat [6]. Au loc următoarele reacții:

$$I_2 + 2Na\,OH \rightarrow NaI + NaIO + H_2O$$

$$2Cu^{2+} + 4I^- \rightarrow 2CuI + I_2$$

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_2S_4O_3 + 2NaI$$

Rezultatele practice obținute se prezintă în tabelul 1.

Tabelul 1

Nr. crt.	Soluția I, lactoză, mg/ml	Soluția II, lactoză, mg/ml	Lactoză reacționată, mg/ml	Acid lactobionic, mg/ml
1	40,00	5,52	34,48	36,00
2	40,00	5,48	34,52	36,05
3	40,00	5,54	34,46	35,98
4	40,00	5,48	34,52	36,05
5	40,00	5,52	34,48	36,00

Dr. chim. EVELINE POPOVICI, dr. ing. SAVEL IFRIM și dr. ing. MIHAI CRUCEANU, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Tabelul 2

Nr. crt.	Soluţie, ml	Complexon, ml	Ca^{2+} pe probă, mg	Lactobionat de Ca pe probă, mg	Acid lactobionic, mg/ml
1	5	4,92	10,0647	189,90	36,05
2	5	4,92	10,0647	189,90	36,05
3	5	4,92	10,0647	189,90	36,05
4	10	9,84	20,1294	379,80	36,05
5	10	9,84	20,1294	379,80	36,05

Datele din prima coloană a tabelului 1 se referă la concentraţia de 40 g/l a soluţiei de lactoză luată în lucru pentru oxidare. Rezultatele din coloana a doua s-au obţinut experimental după oxidare, iar datele din ultimele două coloane ale tabelului 1 rezultă prin calcul, respectiv, lactoza reacţionată se obţine prin diferenţă, căreia îi corespunde o cantitate echivalentă de acid lactobionic, indicată în ultima coloană.

Determinarea concentraţiei de lactobionat de calciu s-a făcut pe cale complexometrică, urmărind concentraţia în cationi de calciu. Principiul metodei complexometrice de determinare a ionilor de calciu constă în faptul că aceşti ioni dau cu murexidul un compus puţin disociat, stabil la $pH=12-13$, de culoare roşie ciclamen [7]. Prin titrare cu complexon III, cationii de calciu formează cu acesta un complex stabil şi pune în libertate murexidul, care colorează soluţia în violet.

S-a utilizat o soluţie de $5 \cdot 10^{-2}$ M de complexon III cu F=1,02. Rezultatele experimentale se prezintă în tabelul 2. Avînd la bază echivalenţa: 1 mg Ca^{2+} corespunde la 18,85 mg lactobionat de calciu, s-a determinat prin calcul concentraţia în lactobionat de calciu şi în acid lactobionic liber.

Dozarea volumetrică a acidului lactobionic soluţie se bazează pe reacţia dintre acid lactobionic şi hidroxid de sodiu. Punctul de echivalenţă se indică prin virarea indicatorului albastru de bromtimol, care are intervalul de viraj între 6,2 şi 7,6 [8].

Deoarece lactobionatul de sodiu care se formează în timpul titrării este sarea unui acid slab cu o bază tare, va hidroliza şi echivalenţa se va stabili în mediu uşor bazic, ceea ce solicită un indicator sensibil la un astfel de *p*H. Indicatorul albastru de bromtimol a fost folosit în soluţie de 1% în alcool etilic.

Pentru titrarea acidului lactobionic, s-au introdus într-un flacon Erlenmeyer 10 ml soluţie pentru analizat, care s-a diluat cu apă distilată pînă la 100 ml. După adăugarea a 2—3 picături de albastru de bromtimol, s-a titrat cu soluţia de hidroxid de sodiu 0,1 N cu F=0,99, pînă la virajul indicatorului la albastru. Această determinare nu se poate face decît la soluţia IV. Datele experimentale obţinute se prezintă în tabelul 3.

Tabelul 3

Nr. crt.	Soluţie IV, ml	Soluţie NaOH, ml	Acid lactobionic, ml/probă	Acid lactobionic, mg/ml
1	5	5,05	180,25	36,05
2	5	5,05	180,25	36,05
3	5	5,05	180,25	36,05
4	10	10,10	260,50	36,05
5	10	10,10	360,50	36,05

Concluzii.

Rezultatele experimentale obţinute arată că, deşi nu se cunosc metode specifice pentru determinarea cantitativă a acidului lactobionic, procesul fabricării lui se poate urmări analizînd soluţiile I—II prin dozarea volumetrică a cantităţii de lactoză nereacţionată, cît şi a cationului calciu din lactobionatul de calciu. Această determinare cantitativă a cationului calciu se face pe cale complexometrică. În ambele cazuri de dozare, se obţin rezultate reproductibile.

Referitor la concentraţia în acid lactobionic determinată experimental, se remarcă faptul că există o deplină concordanţă între rezultatele obţinute prin cele trei metode, fie de dozare directă, prin titrare cu hidroxid de sodiu a acidului lactobionic în soluţie, fie prin determinarea concentraţiei în cationi de calciu din soluţia de lactobionat de calciu sau prin diferenţă între cantitatea de lactoză iniţială şi cantitatea de lactoză nereacţionată.

Bibliografie

1. UNTERMAN, H. W., CRUCEANU, M., PAL C. şi CONSTANTIN E., Rev. Chim. (Bucureşti), 16, nr. 10, 1965, p. 513.
2. FISCHER, E şi MEYER, J. Ber Dtsch. Chem. Ges. 22, 1889, p. 361.
3. RUFF, O. şi OLLENDORFF, G. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33, 1900, p, 1806
4. CRUCEANU, M., PAL, C., UNTERMAN H. W., CONSTANTIN E., Brevet R.S.R. nr. 43064, 1963.
5. IFRIM, S., LUCHIAN, C. şi CRUCEANU, M.. Bul. Inst. Politehnic-Iaşi, XXXIII (XXXVII) Secţia II. fasc. 1—4, 1987. Lucrare sub tipar.
6. LITEANU, C. şi HOPÎRTEAN, E., ,,Chimie analitică cantitativă", ediţia a VI-a, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1972.
7. PRÎBIL, S., ,,Complexoni în chimia analitică". Praga, 1965.
8. EKELAIRE, K, ,,Les échangeurs d'ions"- Ed. Eyrolles, Paris, 1955.

Intrat în redacţie: 25.IV.1985

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Modernizarea instalațiilor și extinderea producției de amoniac în U.R.S.S.

U.R.S.S. a invitat firmele străine să facă propuneri pentru realizarea mai multor instalații de fabricare a amoniacului în diverse localități din țară. Această acțiune face parte dintr-un program de extindere a capacității de fabricare a amoniacului, program ce include și realizarea unui nou complex industrial la Habarovsk, bazat pe valorificarea gazului natural din insula Sakhalin.

Compexul va cuprinde și o instalație pentru producerea a 1 350 t/zi amoniac și alte două instalații identice, cu capacitatea de 1 700 t/zi uree.

Se crede că U.R.S.S. va decide să modernizeze un număr de instalații mai vechi. de fabricare a amoniacului Zece asemenea instalații se așteaptă a fi urgent modernizate, prilej cu care va crește capacitatea de producție cu 25%, ajungînd la capacități unitare de 1 360 t/zi la cele ce au la bază procedeul de sinteză Kellogg. Modernizarea acestor instalații este încredințată firmei japoneze Toyo Engineering.

Alte proiecte vor include și o colaborare între firmele sovietice și firmele Creusot Loire Entreprises și Technip din Franța, pentru extinderea la 1 360 t/zi a producției instalațiilor tip Kellogg realizate în U.R.S.S. în anul 1979. Firmele Stamicarbon și Copée-Laralin vor realiza modernizarea a 4 instalații tip Stamicarbon, care au acum capacitatea de 250 t/zi și vor ajunge la 500 t/zi, fiecare.

Nitrogen, nr. 162, iul.-aug. 1986, p. 9.

G.M.

Producția și consumul îngrășămintelor chimice în R. P. Chineză

Creșterea nivelului producției agricole (195 mil. t cereale obținute în anul 1957, 160 mil. t în 1962, 240 mil. t în 1970, 320 mil. t în 1980, 379 mil. t în 1985 și 425—450 mil. t programat pentru 1990) a impus modernizarea infrastructurii corespunzătoare lucrărilor agricole, inclusiv transportul-depozitarea îngrășămintelor chimice.

În anul 1985, agricultura chineză a consumat 13,35 mil. t îngrășăminte chimice, cu 1 mil. t mai puțin decît în anul 1984. Capacitatea de producție a industriei îngrășămintelor chimice a rămas relativ constantă în perioada 1980—1985, se desfășoară, însă, intense acțiuni de modernizare a instalațiilor existente, acțiuni dirijate îndeosebi spre mărirea eficienței instalațiilor industriale.

De exemplu, firma Kellog din S.U.A. a modernizat în ultimii 2 ani 4 instalații de amoniac, fiecare avînd capacitatea de 1 000t/zi și care au fost construite în anii '70. Cu scopul maximizării eficienței economice, un număr de întreprinderi de mici dimensiuni au trebuit să fie închise sau modernizate.

Producția și structura sortimentală a îngrășămintelor chimice este în continuă creștere și schimbare. De pildă, în anii 1985—1990, vor intra în funcțiune următoarele capacități de fabricație:

Produsul	Capacitatea, mii t/an	Anul punerii în funcțiune
DAP	2×264	1988/1989
Nitrofosfați	980	1986/1987
DAP/NPK	600	1988/1989
Uree	520	1986
Uree	2×575	1988

După punerea în funcțiune a acestor capacități, R.P. Chineză își va asigura integral necesarul de îngrășăminte chimice de tipul DAP (diamoniu fosfat) încă în timpul acestei decade.

În ceea ce privește importul de îngrășăminte chimice, întreprinderea importatoare SINOCHEM promovează schimbul în contrapartidă. Importul de îngrășăminte chimice azotoase a atins 2,6 mil. t în anul 1984, pentru a scădea spre 2 mil. t în anul 1985. Îngrășămintele fosfatice s-au importat în cantitatea de 1,5 mil. t (ca P_2O_5) în anul 1984 și 1,3 mil. t în 1985, iar îngrășămintele potasice (ca K_2O) s-au importat la nivelul de 0,7 mil. t în anul 1984 și 0,2 mil. t în 1985.

R. P. Chineză se înscrie în comerțul mondial ca un important importator. În anul 1985 importul Chinei de îngrășăminte de tip uree a reprezentat 27% din comerțul mondial cu acest tip de substanță fertilizantă. Dacă R. P. Chineză hotărăște, de pildă, să cumpere 2 mil. t uree mai puțin de pe piața mondială, va rezulta o reducere a comerțului mondial cu uree cu 10—12%.

Printre contractele recente de achiziție a îngrășămintelor chimice se remarcă următoarele tranzacții de import:

Uree:

din U.R.S.S.	250 mii t
din Kuweit	75 ”
din Pakistan	200 ”
din Ungaria	50 ”

DAP:

din Tunisia	50 mii t
din Filipine	400 ”

Potasice:

din R. D. Germană	100 mii t
din U.R.S.S.	80 ”

Pentru următorii ani, este de așteptat o apropiere între volumul producției și al consumului de îngrășăminte chimice, importul reducîndu-se cantitativ în mod continuu.

Fertilizer International, nr. 231, 31 iul. 1986, p. 9.

G. M.

Viitorul producției de sulfat de amoniu

Producția mondială de sulfat de amoniu se împarte între utilizarea ca îngrășământ chimic și cererile altor ramuri industriale, ca industria fibrelor sintetice, fabricarea oțelului etc. Pe piața îngrășămintelor chimice, există o supraofertă de sulfat de amoniu. Capacitatea mondială de producție a fost în anul 1985/1986 de 27,8 mil. t, destinată sectorului de îngrășăminte chimice, și crește cu un ritm mediu anual de 1%. Pe termen lung, cererea pentru sulfatul de amoniu cunoaște o tendință continuă de scădere, din cauza concurenței pe care azotatul de amoniu și ureea le prezintă ca preț și eficiență la utilizator.

Aplicarea sulfatului de amoniu pe solurile acide este limitată, el însuși conferind aciditate solului și reducînd, astfel sporul de recoltă.

Faptul că acest produs se obține relativ ușor a contribuit la menținerea lui pe piață: se comercializează pe piața mondială o cantitate de 17 mil t sulfat de amoniu anual. Rezistența pe care o prezintă la mediul umed din zona tropicală, ușurința la vehiculare sînt alți factori favorizanți folosirii acestui sortiment pentru agricultură. Este recomandat a fi folosit pe terenurile cultivării orezului, ceaiului, bumbacului, viței de vie, citricelor în zone din Asia, Europa de Sud și America de Sud. Aplicarea în zonele aride ameliorează *p*H-ul solului; poate fi dirijat către terenul agricol și prin apele de irigație.

Reducerea emisiunilor de oxizi de sulf în atmosferă în țările din America de Nord și Europa Occidentală a scăzut, în mod substanțial, depunerea de sulf în sol. Deficitul de sulf astfel apărut poate acum să fie compensat prin aplicarea sulfatului de amoniu, care conține 24% sulf.

Consumul anual de sulfat de amoniu este stagnant, pe plan mondial, la valoarea de 13 mil. t, după cum se observă din statistica ultimilor 10 ani. Ca proporție din piața îngrășămintelor cu azot, cantitatea de sulfat de amoniu comercializată pe piață s-a redus de la 4,8% în 1980/1981, la 4,1% în anul 1984/1985.

Viitorul producției de sulfat de amoniu va depinde, hotărîtor, de prețul materiilor prime pentru obținerea lui și de conjunctura îngrășămintelor chimice azotoase pe piața mondială. Scăderea producției mondiale de oțel ca și îmbunătățirea tehnologiei obținerii fibrelor sintetice a redus cererea de sulfat de amoniu.

Fertilizer International, nr. 228, 19 iun. 1986, p. 4.

G. M.

Norvegia va exporta gaze naturale în Europa

Un export masiv de 60 mrd. dolari, contravaloarea gazelor naturale, a fost reglementat între firma Statoil și un consorțiu de distribuitori din Europa Occidentală pentru livrarea a 450 mrd. m³ gaze naturale perioada 1993—2020.

Acest aranjament are implicații importante în asigurarea cu gaze naturale a producătorilor de îngrășăminte chimice din R. F. Germania, Belgia și Franța.

Prețul la care va fi livrat gazul este fixat pe presupunerea că prețul țițeiului, în următorul secol, va fi considerabil mai mare decît în prezent. Evident, trebuie ținut seama și de costurile de producție variabile pe diferitele cîmpuri de exploatare din Marea Nordului, dar competiția principală pentru preț se va da între țiței și gazele naturale.

Aranjamentul cu consorțiul european dă posibilitatea firmei Statoil să-și organizeze exploatarea zăcămîntului de la Troll, care situat la adîncimea de 340 m necesită fonduri de 3,2 mrd. dolari pentru a deveni productiv. Alt cîmp, care se prevede a fi dat în exploatare este situat la Sleipner și are, de asemenea, nevoie de 1,9 mrd. dolari pentru a deveni operativ.

Conducta magistrală de transport al gazului pe continent va costa peste 1,9 mrd. dolari.

Exportarea gazului natural din Uniunea Sovietică pe aceleași piețe pe care se va vinde și gazul natural provenit din Norvegia va permite producătorilor de îngrășăminte chimice să lucreze la prețuri competitive.

Considerîndu-se că țițeiul se va vinde, în viitor, la 20 dolari/baril, prețul gazului natural provenit de la zăcămîntul de la Troll sau Sleipner va fi de aproximativ 3,50—3,70 dolari/Btu, prețuri curente. Începerea livrărilor de gaz este preconizată pentru anul 1993 de la zăcămîntul Troll și 1996 de la Sleipner. Rezervele de la Troll sînt estimate la 1,3 trilioane m³ gaz; din acestea, 15% vor fi expediate către țările Europei Occidentale, asigurîndu-le necesarul de gaze naturale pentru următorii 40 de ani.

Consorțiul companiilor distribuitoare de gaz cuprinde firmele: Distrigaz-Belgia, Gasuni-Olanda, Gaz de France, Ruhr, Thyssengas și B.E.B. din R. F. Germania.

Fertilizer International, nr. 228, 19 iun. 1986, p. 6

G. M.

Creșterea producției de MTBE

Extinderea reglementărilor statale de interzicere a folosirii benzinei auto cu compuși pe bază de Pb pentru creșterea cifrei octanice a determinat creșterea capacităților de producție a aditivilor organici de tipul metil-*terț*-butileter (MTBE), după cum rezultă și din datele din tabelul 1.

Tabelul 1

CAPACITĂȚI PENTRU PRODUCȚIA DE MTBE, mii t

Țara, zona geografică	1985	1990	1995
S.U.A.	1 565	2 870	2 870
Europa Occidentală	720	1 136	1 136
Europa de Est	203	283	783
Orientul Apropiat și Îndepărtat	15	535	535
Țări din Asia și Oceania	100	230	480
America Latină	60	160	205
Japonia	7	7	7
TOTAL	2 670	5 221	6 916

Ca obiectiv pentru Europa Occidentală, în anul 1995, 50% din cantitatea totală de benzină comercializată pe piață va fi lipsită de aditivi pe bază de Pb.

Chemische Industrie, nr. 7, iul. 1986, p. 572.

G.M.

Necesarul de îngrășăminte chimice al Braziliei

Banca Mondială a acordat un credit de 500 mil. dolari Braziliei, pentru finanțarea reformei agrare și a importului de îngrășăminte chimice. Pe această bază, în anul 1986 importul de îngrășăminte depășește nivelul anilor anteriori, situîndu-se la aproximativ 400 mil. dolari.

Pentru anii următori, cantitățile de îngrășăminte chimice importate vor crește cu un ritm mediu anual de 7—10%. Estimări recente au indicat valoarea de 9 mil. t de îngrășăminte chimice achiziționate în anul 1986; după alte surse, cantitățile consumate ar fi de 8,5—8,6 mil. t. În anul 1985, agricultura Braziliei a folosit cantitatea de 8 mil. t îngrășăminte chimice.

Fertilizer International, nr. 229, 3 iul. 1986, p. 5.

G.M.

Apel pentru utilizarea îngrășămintelor chimice în Anglia

Firma I.C.I. din Anglia, Divizia pentru Agricultură a inițiat o campanie în presa națională pentru conștientizarea publicului asupra valorii și importanței utilizării îngrășămintelor chimice ca regulator al prețului produselor agricole și pentru menținerea acestui preț la un nivel acceptabil.

Această campanie constituie urmarea politicii și practicii unor agricultori ce promovează folosirea îngrășămintelor organice naturale pentru fertilizarea pămîntului. În comentariile specialiștilor de la firma I.C.I., se consideră că prețul unui kg de pîine va crește de 4 ori față de prețul actual, dacă se renunță la aportul nutritiv al îngrășămintelor chimice. Utilizarea îngrășămintelor chimice reduce prețul cerealelor cu mai mult de 70% față de situația cînd aceste tipuri de îngrășăminte nu se folosesc.

Aceeași specialiști notează că îngrășămintele chimice pot fi aplicate în momentul în care plantele au nevoie de ele și la un raport între componenți la o valoare prescrisă, în timp ce îngrășămintele naturale nu pot fi aplicate oricînd și nici în funcție de nevoile de componenți ale solului și ale plantelor. Concomitent cu campania publicitară, firma I.C.I. a redus prețurile la îngrășămintele chimice, pentru a forța vînzările mai ales în perioada de toamnă.

Fertilizer International, nr. 229, 3 iul. 1986, p. 7.

G.M.

Creșterea producției de îngrășăminte chimice în India

Producția de îngrășăminte chimice a Indiei a atins cantitatea de 5,66 mil. t s.a. în perioada aprilie 1985—martie 1986, crescînd cu 7,8% față de perioada corespunzătoare anterioară. Din această producție, 4,26 mil. t au reprezentat-o îngrășămintele azotoase, sau cu 8,8% mai mult decît anul trecut.

Creșterea volumului producției se datorează, în principal, unei mai bune utilizări a capacității de producție: astfel, indicele de utilizare a capacității de producție la îngrășămintele cu azot a fost de 75%, iar la cele cu fosfor de 90%.
Consumul de îngrășăminte chimice a crescut cu 9,6%, ajungînd la 9 mil. t, consum situat sub necesarul agriculturii, care a fost restricționat de prețurile mari de achiziție de la începutul anului și de unele greutăți în transportul îngrășămintelor, îndeosebi în partea estică a țării.
Acoperirea necesarului de îngrășăminte s-a făcut prin importarea a 6,301 mil. t s.a., cu 24% mai puțin față de anul 1985.
Stocul de îngrășăminte chimice în luna iunie 1986 a fost de 3 mil t, echivalent a 5 luni de consum; în anul precedent, stocul asigura necesarul agriculturii indiene pe 3 luni.
Pentru anul 1986—1987 s-a preconizat creșterea producției la volumul de 6,93 mil. t s.a., din care 5,26 mil. t vor fi îngrășămintele cu azot. În această perioadă, India și-a propus să rezolve problemele de asigurare cu energie a producătorilor interni, să amelioreze funcționarea și capacitatea de transport pe calea ferată a îngrășămintelor chimice, ceea ce va duce la impulsionarea consumului de îngrășăminte chimice.
Guvernul indian a propus ca în relațiile de import al îngrășămintelor chimice să se folosească forma de achiziție în rupii (moneda națională) sau în contrapartidă cu mărfuri de proveniență indiană.

Nitrogen, nr. 162, iul.—aug. 1986, p. 7.

G.M.

Rafinării în funcțiune în S.U.A.

Conform unui raport al Departamentului Energiei din S.U.A. (D.O.E.), în luna ianuarie 1986 existau în funcțiune 189 de rafinării de țiței, totalizînd o capacitate de 730 mil. t/an, față de o capacitate instalată de 775 mil. t. La cele 189 de rafinării în funcțiune, se adaugă 16 rafinării oprite, alte două rafinării ce urmează a intra în funcțiune în acest an și 8 rafinării reactivate.
Pierderile de capacitate datorate opririlor din diverse cauze au totalizat 6,6 mil. t/an.

Hydrocarbon Processing, 65, 1986, nr. 7, iul. p. 11.

G.M.

Amoniac din materii prime ieftine

Valorificarea unor resurse locale disponibile stimulează producătorii la lărgirea tehnologiilor de fabricație pe linia materiilor prime, flexibilitatea regăsindu-se cu efecte economice pozitive în prețul de cost al amoniacului produs. În literatura tehnică sînt înregistrate ultimele realizări în acest domeniu:
— *Amoniac din materii prime reziduale.* Firma Kemira Oy din Finlanda a încheiat un contract în valoare de 50 mil. dolari cu firma Kellog sucursala din Anglia, pentru construcția unei instalații de amoniac cu capacitatea de 200 mii t/an. Instalația, amplasată în localitatea Hull, va utiliza ca materie primă hidrogenul și azotul rezidual de la prelucrarea acidului acetic. Noua instalație va fi pusă în funcțiune la sfîrșitul anului 1988 și va costa aproximativ 50 mil. dolari.
— *Amoniac din turbă.* Firma finlandeză Kemira Oy realizează o instalație de sinteză a amoniacului prin convertirea unei instalații existente, alimentată cu fracțiuni grele petroliere — ca materie primă — la funcționarea pe turbă gazeificată. Procedeul de gazeificare a turbei este cunoscut sub denumirea de H.T.N. și aparține firmei vest-germane Rheinische Braun Kohleverke; un ajutor financiar este acordat, pentru concretizarea acestui proiect, de către guvernul R. F. Germania. La activitatea de proiectare participă și firma Uhde din R. F. Germania pentru întreaga fază de gazeificare. Investiția corespunzătoare convertirii instalației de amoniac la noua materie primă va fi terminată în anul 1988.
— *Amoniac din cărbune.* Suedia își propune să construiască o instalație de amoniac pe bază de cărbune, cu capacitatea de 1 365 t/an, amplasată la Nynashamn, în sudul orașului Stockholm.
La construcția noii instalații, au fost invitate să participe 4 consorții conduse de firma Technipetrol (Italia), și anume, Uhde GmbH și Linde din R. F. Germania, Bechtel (Anglia).
Consumul a 700—900 mii t/an cărbune va face din această instalație una din cele mai mari din lume, gazeificarea cărbunelui făcîndu-se după procedeul Texaco. Punerea în funcțiune se prevede a avea loc în anul 1989.
În prezent, Suedia rămîne o țară importatoare de petrol, iar în politica energetică a acestei țări este preconizată reducerea aportului energeticii nucleare la balanța energetică a țării. Față de aceste două considerente, Suedia își mobilizează resursele de cărbune pentru compensarea parțială a lipsei țițeiului și atingerea independenței energetice în viitor.
Prin realizarea proiectului de obținere a amoniacului din cărbune, se tinde și la obținerea independenței față de importul de îngrășăminte azotoase, în prezent importîndu-se 80% din necesarul de amoniac al țării.

Nitrogen, nr. 162, iul.-aug. 1986, p. 9; Hydrocarbon Processing, 65, 1986, nr. 7, iul. p. 25.

G.M.

Complexul chimic de la Astrahan — U.R.S.S.

Prima etapă a marelui complex de exploatare-prelucrare gaze naturale de la Astrahan a intrat în funcțiune în anul 1986. Complexul are capacitatea anuală de producție de 3,3 mrd. m^3 gaze, din care 2 mil. t sulf vor fi separate și comercializate.
În etapa a II-a de investiții (Astrahan II) cantitatea de sulf va ajunge la 5 mil. t anual, sulf ce urmează a fi, către anul 1990, destinat exportului. Etapa a III-a de dezvoltare se va realiza către mijlocul anului 1990.

Fertilizer International, nr. 231, 31 iul. 1986, p. 6

G. M.

Instalația de recuperare a gazelor de purjă

Firma UKI Fertilizers din Anglia are în proiect realizarea unei instalații industriale de tip criogenic pentru recuperarea gazelor de purjă de la o instalație de amoniac cu capacitatea de 240 mii t amoniac anual, din Chester. Contractul de realizare, cu valoare de peste 500 mii £ a revenit firmei Costain Petrocarbon.
Conform contractului, se desfășoară în prezent lucrările de proiectare, instalația urmînd a intra în funcțiune în primul trimestru al anului 1987.

Fertilizer International, nr. 231, 31 iul. 1986 p. 19.

G. M.

Prognoza producției și consumului de metanol pe plan mondial

Conform datelor unui studiu de prognoză întocmit în S.U.A., dinamica producției și consumului de metanol, în perioada 1986—1992, va fi cea prezentată în tabelul 1.

Tabelul 1

CEREREA MONDIALĂ ȘI PRODUCȚIA DE METANOL, mil. t

	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992
Consumul prognozat	15,6	16,4	17,3	17,8	18,6	19,3	20,0
Capacitatea de producție	20,4	20,4	20,5	20,5	21,2	21,2	21,2
Gradul de utilizare a capacității de producție	77	81	84	87	88	91	95

Utilizarea metanolului drept combustibil devine interesantă economic, la prețuri ale țițeiului de 40 dolari/baril. Ca urmare a reglementărilor privind reducerea gradului de poluare a marilor orașe, metanolul, folosit în locul combustibililor petrolieri va deveni larg comercializat după anul 1990.

În fabricația metanolului, se așteaptă îmbunătățiri esențiale în tehnologie, altfel vor fi necesare subsidii guvernamentale pentru a susține concurența dintre prețul metanolului și al benzinei auto.

Hydrocarbon Processing, **65**, nr. 9, sept. 1986, p. 19.

G.M.

Dezvoltarea producției și a consumului de cauciuc sintetic

Pînă în anul 2000, în industria cauciucului sintetic își vor face apariția tipuri noi de cauciucuri, mai versatile față de cerințele, mereu mai pretențioase, ale industriei de automobile. Aceasta din urmă va crește lent pînă în anul 2000, dar va crește mai rapid numărul kilometrilor parcurși, ceea ce va accentua nevoile de cauciuc cu performanțe superioare.

Creșterea necesarului de cauciuc, în perspectivă, va avantaja actualele firme producătoare și prelucrătoare, care acordă activității de cercetare-dezvoltare, un procent mai mare din cifra de afaceri. Cercetările trebuie să fie axate pe perfecționarea cauciucurilor auto ale căror timp de funcționare (rulare) va crește simțitor în viitor, ceea ce înseamnă materiale mai bune calitativ și o tehnologie de prelucrare a cauciucului care probabil va implica metode noi de confecție a anvelopelor. Nu sînt prevăzute creșteri semnificative la producția cauciucului tip stirenbutadienice și polibutadienice în țările industrializate din Occident pînă în anul 2000. Consumul mondial va crește lent, ajungînd la 12 mil. t în anul 2000, comparativ cu 8,9 mil. t, realizat în anul 1985.

Hydrocarb. Processing, **65**, nr. 7, iul. 1986, p. 19.

G.M.

tehnico-științifice

Îngrășămintele organice în Europa Occidentală

În Europa Occidentală, consumul total de îngrășăminte chimice a atins 21,9 mil. t s.a. în perioada 1984/1985, față de 20,9 mil. t în anul 1980/1981. Dacă o asemenea statistică nu poate fi prezentată și pentru consumul îngrășămintelor organice, se apreciază, totuși, că acestea reprezintă o proporție mică în totalul îngrășămintelor minerale.

După anul 1980, un anumit număr de factori au resuscitat interesul pentru îngrășămintele organice în Europa Occidentală. De pildă, în ultimii 5 ani, dinamica producției agricole a țărilor membre CEE s-a redus din cauza cererii stagnante de produse agricole și, ca atare, stocul de produse alimentare a crescut. La grîu, de exemplu, stocul a fost de 7—10 mil. t în anii '70 și a ajuns la 15,6 mil. t în 1984/1985 și se așteaptă să crească, în continuare, la 25,2 mil. t în 1985/1986. Excedentul de produse alimentare, evidența poluării mediului de către îngrășămintele chimice, riscurile legate de folosirea îngrășămintelor chimice pentru sănătatea celor ce consumă alimente fertilizate chimic au făcut să crească cererea pentru alimentele lipsite de reziduuri chimice. A fost stimulată astfel folosirea îngrășămintelor organice de către micii fermieri, practică ce se extinde acum din ce în ce mai mult în întreaga agricultură a Europei Occidentale.

În condițiile Angliei, se consideră că 25 t/ha îngrășăminte organice de natură animală aduc solului un echivalent de 40 kg azot, 45 kg fosfor și 96 kg potasiu, iar la nivelul întregii țări, pe seama îngrășămintelor organice-animale s-ar putea asigura un echivalent de 200 mii t azot, 170 mii t potasiu și 40 mii t fosfor anual, ceea ce reprezintă 10% din azotul, 20% din fosforul și 40% din potasiul aplicat în agricultura Angliei în fiecare an.

În general, se consideră că îngrășămintele organice se aplică local, de către fiecare fermier, ceea ce face dificilă cunoașterea cantităților folosite pe scară națională. Importanța îngrășămintelor organice constă și în aceea că, asociate cu îngășămintele chimice, îmbunătățesc structura solului. Pe baza acestei observații, Olanda folosește în agricultură integral cantitățile de îngrășăminte organice provenite din sectorul zootehnic.

Experimentările efectuate în Anglia au arătat că folosirea îngrășămintelor organice este cel puțin tot atît de eficientă ca și folosirea îngrășămintelor chimice.

Îngrășămintele organo-minerale formează o nouă categorie de substanțe nutritive pentru sol, fiind formate dintr-o bază organică și una minerală. Baza organică (gunoiul de grajd, de exemplu), formează 40% din masa produsului, restul fiind compus din îngrășăminte anorganice. Compușii anorganici sînt de tipul sulfat de amoniu, uree sau MAP. Potasiul se adaugă sub formă de rocă ca și fosforita, de altfel. Pot fi folosiți și produși de tipul sulfat de potasiu, clorura de potasiu etc.

Cea mai mare parte din îngrășămintele organo-minerale se comercializează sub formă granulată, dar se recomandă să se evite granularea, deoarece aburul implicat în această operațiune poate degrada unii componenți organici ai îngrășămîntului. Utilizarea îngrășămintelor organo-minerale a dus la creșterea producției agricole, la obținerea unor recolte de calitate superioară. La avantaje se adaugă și faptul că pătrunderea elementelor fertilizante în sol se face lent, concomitent cu procesul de creștere a plantei.

Se apreciază că alimentele ,,organice'' se vînd cu un preț mai mare cu pînă la 20—30% față de produsele similare cultivate în prezența îngrășămintelor minerale, iar consumatorii preferă produsele agroalimentare cultivate fără îngrășăminte minerale, chiar dacă aspectul produselor nu este întotdeauna similar cu cel al produselor cultivate cu îngrășăminte chimice.

Firma George Palmer Ltd. produce și comercializează îngrășăminte organo-minerale de aproximativ 15 ani, capacitatea de producție actuală ajungînd la 50 mii t/an, reprezentînd o valoare de 12 mil Ł. În profilul de fabricație, se includ 12 sortimente sub formă de compounduri standardizate, bazate pe îngrășăminte organice, vegetale, iar componentul mineral în compound se alege dintre sulfatul de amoniu, uree, fosforită și rocă potasică. Din totalul cantității de îngrășăminte livrate de firma Palmer, 50% sînt folosite la pășuni și fînețe iar 20% la fertilizarea solului pentru cultura cerealelor. În prezent, îngrășămintele organo-minerale reprezintă numai 2—3% din totalul cantității de îngrășăminte mixte și amestecate din Anglia. Producerea lor se face în instalații de mici dimensiuni, flexibile ca profil de fabricație și ieftine. Se consideră că instalațiile cu capacități chiar de 60 t/an sînt rentabile economic. În condițiile Olandei, unde există un excedent de 35 mil. t/an îngrășăminte organice pare interesantă practica compoundării acestora cu substanțe fertilizante minerale și exportarea excedentului de producție.

Costul unei instalații de îngrășăminte organo-minerale, care are capacitatea de producție de 100 mii t/an și în care se compoundează gunoiul de grajd cu uree, inclusiv instalațiile industriale de amoniac și uree, depozitele și facilitățile de producție este estimat la maximum 50 mil. dolari.

La eficiența economică pozitivă a utilizării îngrășămintelor organo-minerale, se adaugă și avantaje de ordin ecologic și, mai ales, evitarea poluării apelor freatice cu nitrați. Se întrevede o creștere a cantității de îngrășăminte organo-minerale în viitor, în toate țările din Europa Occidentală, îndeosebi datorită reducerii subvențiilor guvernamentale pentru sprijinirea unor programe agricole.

Phosphorus & Potassium, nr. 144, iul.-aug. 1986, p. 15.

G.M.

O nouă generație de îngrășăminte chimice

Pare aproape incredibil că, de zeci de ani, îngrășămintele chimice se produc în aproximativ aceleași tipuri și calități. Milioane sau zeci de milioane de tone de îngrășăminte chimice se produc, se transportă la mii de km distanță, se depozitează, ambalează și se dezambalează pentru a asigura fermierilor necesarul de azot, fosfor și potasiu pentru obținerea unui anumit nivel al recoltelor.

În industrie, s-au consumat ani de cercetare pentru îmbunătățirea calității actualelor tipuri de îngrășăminte, dar mai ales pentru perfecționarea tehnologiilor de fabricație, pentru reducerea consumurilor tehnologice. Dar se pare că s-a consumat prea puțin efort pentru a imagina și dezvolta substanțe fertilizante noi ca structură, cu efieiență ridicată, atît economică cît și eficiență la beneficiar.

În perspectiva evoluției producției de îngrășăminte chimice, par a fi determinante următoarele elemente:

— o schimbare revoluționară în natura intrinsecă a produsului fertilizant, astfel ca elementele nutritive să se găsească într-o concentrație maximă, pentru a se evita transportul unor substanțe inerte;

— condiționarea finală a îngrășămintelor să fie făcută la și de către beneficiar (prin amestecare simplă cu argilă, apă etc.), cu mijloace locale și specifice dorinței lui de aplicare.

Fertilizer International, nr. 234, 11 sept. 1986, p. 1.

G.M.

Procedeul Sulfinol-Linde pentru separarea H_2S din gaze

Separarea și recuperarea H_2S din efluenții gazoși au pus întotdeauna probleme tehnologilor, mai ales cînd concentrația H_2S era scăzută.

Există, desigur, mai multe procedee industriale, capabile să separe H_2S din gaze: unul dintre ultimele procedee elaborate și comercializate este procedeul Sulfinol, al firmei Linde AG din R.F. Germania.

Dezvoltat inițial pentru desulfurarea gazelor care conțin sub 10% H_2S, procedeul Sulfinol și-a extins valabilitatea și asupra efluenților de tipul gazelor naturale cu conținut fie foarte ridicat, fie foarte scăzut (la nivelul p.p.m.) de hidrogen sulfurat.

O instalație care prelucrează 220 000 Nm^3/h de gaz recuperează 220 t/zi sulf și funcționează de mai bine de un an; alte trei instalații similare sînt proiectate spre a intra în funcțiune în 1986. Procedeul Sulfinol este un procedeu umed de oxidare, în scruber, a H_2S pînă la sulf elementar.

Soluția apoasă din scruber conține îndeosebi Na_2CO_3, săruri de vanadiu și compuși organici ai azotului. Soluția este foarte reactivă, prezintă o corozivitate slabă, este ieftină. Nu este descompusă sau inactivată de substanțele contaminante existente alături de H_2S din efluentul gazos (precum CO_2, hidrocarburi etc.). În scruber, H_2S este transformat de Na_2S care, oxidat în rezervoare, trece în sulf elementar, prin oxidare în prezența catalizatorilor de vanadiu. În timpul oxidării, se regenerează soluția din rezervor care se introduce apoi, printr-un sistem de duze de pulverizare, în scruber. Sulful este separat printr-un preaplin din rezervorul cu soluție apoasă, la un conținut de 60—70% umiditate. Apa se separă, în următoarea fază, prin centrifugare sau decantare. În final, are loc o purificare a sulfului prin topirea acestuia într-o autoclavă, sub acțiunea aburului. Se ajunge astfel la o concentrație a sulfului de 99,8%.

Instalația tehnologică este realizată, în cea mai mare parte, din oțel carbon obișnuit. Consumurile tehnologice sînt următoarele:

— energie electrică	1 MWh/t de sulf
— apă de răcire, Δt = 10°C	10 m^3/t sulf
— abur de joasă presiune	0,3 t/t sulf
— abur de înaltă presiune	0,5 t/t sulf
— condens	3,5 t/t sulf
— NaOH	2,0 kg/t sulf

Sulphur, nr. 186, sept.-oct. 1986, p. 30.

G.M.

Îmbogățirea aerului în oxigen cu ajutorul membranelor semipermeabile

Firma Dow Chemical din S.U.A. lărgește domeniul de utilizare a membranelor semipermeabile tip Generon, pentru a produce aer bogat în oxigen.

Proiectat să funcționeze cu un compresor tip standard, la presiunea de 6,68 daN/cm^2, sistemul folosește proprietatea membranelor poliolefinice de a produce fluxuri de aer îmbogățit în oxigen; concentrația oxigenului poate fi controlată în intervalul 21—35% vol.

Sulphur, nr. 183, mart.-apr. 1986, p. 30.

G.M.

Substituirea azbestului la etanșarea mecanică în industriile chimică și petrochimică

În Franța, la Nantes, în iunie 1986, a avut loc primul colocviu internațional organizat de CETIM, Franța pe tema: „Etanșeitate-aplicații la asamblarea cu șuruburi".

La conturarea importanței etanșeității mecanice contribuie și eșecul dramatic al navetei spațiale americane și oprirea funcționării rafinăriei firmei Elf-Franța din localitatea Donges. Complexitatea etanșării prin garnituri plate nu se datorează numai găsirii materialului cel mai potrivit pentru utilizare, ci și satisfacerii cerințelor de ordin mecanic ale etanșării propriu-zise.

De exemplu, o garnitură plată cu diametrul de 200 mm necesită o forță de strîngere de ordinul a 100 tf, care trebuie distribuită omogen. Folosirea cheilor dinamometrice înlesnește acest proces, dar în timp, șuruburile de prindere se deformează sub sarcină, putînd denatura cu 30—50% reglajul inițial al sarcinii de prindere.

Firma CETIM, Franța, a pus la punct un procedeu pentru evaluarea mai precisă decît cu cheile dinamometrice a sarcinii pe șurub; este vorba de un procedeu ce asigură o exactitate de 95% a distribuirii sarcinilor pe circumferința garniturii. Procedeul se bazează pe un emițător cu ultrasunete, cuplat la un receptor, care măsoară parcursul undelor în bulonul de prindere și deduce variația lungimii sale. Două indicatoare cu diode electroluminescente sînt plasate la aparatul de măsură: primul servește de referință, iar cel de-al doilea vizualizează alungirea șuruburilor, în funcție de forța de strîngere.

Procedeul cu ultrasunete este deja folosit în industrie de către firma L'Aérospatiale, la montajul rachetei Ariane.

Garniturile de etanșare sînt, în general, realizate din azbest aglomerat, calitatea acestora neevoluînd de mult timp, dar măsurile impuse manipulării azbestului, care este poluant, au determinat inițierea unor cercetări de înlocuire a acestui material.

Kevlar-ul, o firmă aramidică a firmei Du Pont de Nemours, pare a fi un substituent serios al azbestului, avînd chiar rezistența la temperatură și presiune și stabilitatea geometrică apropiate de ale azbestului, dar prețul este încă ridicat (13 dol/kg la Kevlar, față de 0,3 dolari/kg la azbest) și deci greu de acceptat de către utilizatori.

Un alt material, dezvoltat de firma SIEM, fibrele de silicat își conservă proprietățile mecanice pînă la 500°C, dincolo de temperatura de lucru a fibrelor sintetice. Produsul este interesant în perspectivă, iar un sortiment, denumit Supranite PG 20, se comercializează deja.

Pentru a funcționa la temperaturi mai ridicate, se cercetează grafitul expandat, ce ar putea funcționa, ca garnituri de etanșare, între —200°C și +500°C și în atmosferă oxidantă. Materialul se obține dintr-o pudră de grafit și un amestec de oxizi, printr-o expandare rapidă la temperatura de 1 000°C. Materialul, sub formă de paiete fine, rezistă la temperaturi de pînă la 1 150°C, este stabil dimensional și rezistent în mediu acid, iar prețul este acceptabil, comparativ cu cel al azbestului.

Ca inconvenient, se remarcă fragilitatea sa, care obligă pe producători să insereze o foaie fină metalică, cu grosimea de 13 microni, confecționată din nichel, în structura garniturii de grafit expandat. Foaia metalică se lipește cu un adeziv pe bază de rășini fenolice rezistente la temperaturi ridicate. Este de asemenea posibilă consolidarea garniturii de grafit cu un inel de oțel inoxidabil.

Pentru temperaturi mai reduse, sub 200°C, se poate folosi o garnitură din celuloză (Syntheseal), ieftină și care poate concura, cu succes garniturile de azbest.

Amploarea cercetărilor în domeniul înlocuirii azbestului este marcată de iminența unor reglementări guvernamentale ale utilizării acestuia în industrie. Astfel, în Suedia, începînd cu data 1 ianuarie 1987 trebuie să se renunțe la folosirea azbestului, exemplu ce ar putea fi urmat și de alte țări europene.

L'Usine Nouvelle, nr. 29, 17 iul. 1986, p. 32.

G.M.

Oale de condens mai eficiente folosite în industria chimică

Conform unui studiu statistic, circa 40% din totalul oalelor de condens instalate în industria chimică nu funcţionează corect, iar intreţinerea lor, dă în general, rezultate mediocre. Aceasta se datorează faptului că oalele de condens nu sînt considerate echipamente de înaltă tehnicitate, nu se formează personal de întreţinere specializat, iar sistemele de testare a funcţionării lor sînt în general necunoscute.

Firma Tech/Service Corp. din S.U.A. a conceput un program de întreţinere care reduce numărul de defecţiuni lunare ale oalelor de condens cu 50%. La 100 de oale de condens montate într-o instalaţie, prin urmărirea programului propus de firmă, se obţine o economie de 30 de mii dol/lună. Dacă lucrările de întreţinere sînt preluate prin ,,service", cheltuielile anuale de întreţinere se recuperează în 6 luni.

Hydrocarbon Processing, **65**, nr. 6, iun. 1986
G.M.

Detectarea emisiunilor periculoase cu ajutorul laserului

LASERSAFE este primul sistem comercial pentru detecţia pierderilor de gaz cu ajutorul laserului. Sistemul poate detecta prezenţa gazelor periculoase pe o rază de 200, m în mod continuu, şi pînă la 5 km, în sistem pulsatoriu.

Sensibilitatea sistemului permite individualizarea a 35 de tipuri de gaze. Schimbarea condiţiilor meteorologice nu influenţează funcţionarea sistemului de detecţie.

Hydrocarbon Processing **65**, nr. 5, mai 1986, p. 163
G.M.

Prelevarea automată a probelor într-o instalaţie de rafinare a ţiţeiului

Implementarea unui sistem de analiză gaz-cromatografică pe circuitul fluidelor de distilare a ţiţeiului se realizează prin prelevarea automată a eşantioanelor de hidrocarburi.

Rezultatele analizelor automate (organizate ,,on-line") se încadrează în prevederile standardului ASTM D 2887 (pentru componenţii C_3—C_{40}), sau ASTM D **3710** (pentru componenţii C_3—C_{16}). Datele obţinute pot fi redate în procente de greutate sau în temperatura de fierbere. Tehnica de prelevare a mostrelor, denumită Sim-D, elimină operaţia manuală de luare a probelor, transportul acestora, timpul de aşteptare pentru rezultate, şi evită eventuale erori de prelevare.

Hydrocarbon Processing, **65**, nr. 5, mai 1986, p. 163.
G.M.

Reducerea consumului energetic al industriei chimice din S.U.A.

În perioada 1972—1985, consumul de energie al industriei chimice s-a redus cu 36%; între 1984—1985, economia de energie a fost de 2%, rezultat considerat foarte bun. La obţinerea acestor rezultate considerate excepţionale, la scara întregii industrii chimice, au contribuit următoarele măsuri:

— înlocuirea sau suplimentarea echipamentului de control al proceselor industriale;
— schimbări în operarea instalaţiilor;
— îmbunătăţirea întreţinerii utilajelor şi a izolaţiilor termice;
— îmbunătăţiri în sistemele de abur şi de energie electrică;
— recuperarea resurselor energetice libere (refolosibile);
— reducerea pierderilor în distribuirea energiei;
— creşterea randamentelor de fabricaţie;
— perfecţionarea sistemelor de ventilaţie, condiţionare a aerului;
— utilizarea energiei conţinută în fluxurile subproduselor de fabricaţie;
— schimbări în natura şi calitatea materialelor;
— închiderea instalaţiilor ineficiente energetic.

Hydrocarbon Processing, **65**, nr. 8, aug. 1986, p. 19
G.M.

Reducerea conţinutului de Pb în benzine

Multe ţări au impus reglementări pentru reducerea conţinutului de aditivi pe bază de Pb. din benzinele auto. Astfel, în S.U.A., în anul 1973, s-a limitat conţinutul în Pb al benzinei la 0,45 g/l. În anul 1980, s-a revenit asupra legii, pentru a se stabili limita admisă la 0,13 g/l. Benzina lipsită de aditivi pe bază de Pb a devenit comercializabilă pe piaţa S.U.A. începînd cu anul 1974.

În anul 1984, Agenţia pentru protecţia mediului înconjurător din S.U.A. a anunţat următoarele etape stabilite pentru reducerea, în continuare, a conţinutului de Pb.
0,13 g/l începînd cu luna iulie 1985;
0,03 g/l începînd cu ianuarie 1986;
0,01 g/l începînd cu ianuarie 1988;
În anul 1990, Pb va fi eliminat din benzina comercializată pe piaţa S.U.A.
Începînd cu anul 1975, în Japonia, conţinutul de Pb în benzina auto a fost astfel reglementat:

maximum 0,31 g/l în benzina Premium;
maximum 0,02 g/l în benzina Regular.

Ţările din Europa Occidentală şi-au redus conţinutul în Pb al benzinelor auto la 0,4 g/l, începînd cu data de 1 ianuarie 1986 şi preconizează reducerea, în continuare, la 0,15 g/l, pînă în anul 1990. Benzina fără Pb este disponibilă în întreaga Europă Occidentală, îndeosebi în R. F. Germania, ţară considerată leader în luarea măsurilor corespunzătoare evitării poluării mediului înconjurător. În alte ţări, conţinutul admis de Pb în benzină este prezentat în tabelul 1.

Tabelul 1

CONŢINUTUL MAXIM DE Pb ADMIS ÎN BENZINA AUTO DIN DIFERITE ŢĂRI

Ţara	Conţinut de Pb, g/l
Austria	0,40 Premium
Austria	0,15 Regular
Canada	0,77
Finlanda	0,40
Noua Zeelandă	0,84
Noua Zeelandă	0,45 începînd din anul 1984
Norvegia	0,40 Premium
Norvegia	0,15 Regular
Portugalia	0,64
Africa de Sud	0,84
Spania	0,65 pentru 98 RON
Spania	0,60 pentru 96 RON
Spania	0,40 pentru 90 RON
Suedia	0,15
Elveţia	0,15
Iugoslavia	0,60

Sursa: Worldwide Survey of Motor Gasoline Quality, The Associated Octel Co. Ltd., 1984

În atmosferă, Pb ajunge îndeosebi prin gazele de combustie a automobilelor, aşa cum rezultă din datele tabelului 2.
Reducerea conţinutului de plumb în benzină înseamnă asigurarea creşterii cifrei octanice pe alte căi, şi anume:
— prin creşterea severităţii procesului de reformare;
— prin creşterea conţinutului de hidrocarburi aromatice a benzinei;
— prin folosirea de aditivi pe bază de produşi oxigenaţi de tip MTBE.
Din cantitatea totală de Pb folosită anual în S.U.A., 47% se introduce sub formă de alchil în benzina auto, 16% se foloseşte la fabricarea pigmenţilor anorganici, 12% la obţinerea explozivilor, 5% în metalurgie ca metal, 10% în bateriile electrice şi 10% în procesul de sudură.

Tabelul 2

SURSELE DE EMISIE ALE Pb ÎN ATMOSFERĂ

Sursa	% din total
Cuptoare de topit Pb	0,50
Industrie	2,0
Fabricarea alchilaţilor de Pb	0,43
Arderea combustibililor	0,50
În lubrifianţii uzaţi	1,60
Deşeuri urbane	0,15
Vehicularea benzinei	0,02
Combustia benzinei	94,80

Hydrocarbon Processing, **65**, nr. 5, mai 1986 p. 66.
G.M.

BIOTEHNOLOGIE

Conversia microbiană

A. Cercetări de avangardă

Succesele economice repurtate prin aplicarea biotehnologiilor de sisteme integrate au determinat extinderea tot mai amplă a acestora. Acest lucru ar fi părut că se va produce în mod continuu, antrenînd în proporţie geometrică avantajul economic. În principiu, acest lucru pare încă posibil. Totuşi, s-a impus atenţiei celor interesaţi necesitatea unor anumite investiţii minime, în domeniul cercetării. Aplicarea sistemelor integrate s-a dovedit a fi pe cît de avantajoasă, pe atît de pretenţioasă din punctul de vedere al competenţei de conducere a procesului. În mod firesc, un proces de o asemenea complexitate cum este o biotehnologie integrată necesită o foarte avansată cunoaştere a legilor subsistemelor componente. Practica acumulată prin simpla realizare a acestor biotehnologii s-a dovedit un avantaj substanţial, însă nu hotărîtor pentru viitorul aplicării lor. S-a simţit, din acest motiv, nevoia desfăşurării unor cercetări care să cuprindă mecanismele intime ale desfăşurării proceselor componente ale acestor biotehnologii. Asemenea cercetări sînt de un foarte înalt nivel teoretic. Din acest motiv, au fost considerate cercetări de avangardă. Este interesant de observat din acest punct de vedere tabloul mondial al dezvoltării acestor cercetări, dat fiind faptul că acest tip de investigaţii implică valorificarea a două elemente de siguranţă economică. Este vorba de tradiţia în domeniul biotehnologiei şi de o experienţă asociată cu un anumit fond de cunoştinţe, care se conjugă cu un anumit potenţial economic de dezvoltare. O asemenea situaţie se întîlneşte în cazul Chinei şi Indiei, ţări cu o veche tradiţie în acest domeniu, dispunînd de fonduri apreciabile de cunoştinţe şi avînd un mare spaţiu geografic pe care se edifică (China) sau se poate edifica (India) o industrie foarte puternică. Începîndu-şi dezvoltarea economică accelerată în epoca biotehnologiilor, este firesc ca aceste ţări să caute o ieşire spre acest domeniu modern şi promiţător. Cel de-al doilea factor implicat în desfăşurarea unor asemenea cercetări de avangardă îl constituie nu potenţialul viitor (care se va desfăşura evoluînd dintr-o tradiţie puternică şi latentă) ca în cazul celor două subcontinente (China şi India) ci un mare potenţial actual, atît în domeniul ştiinţei, cît şi în domeniul industriei. Această situaţie se întîlneşte în Europa (R.F.G., Olanda) şi în America (S.U.A.), unde state cu o puternică cercetare (implicit biotehnologică) şi cu o industrie puternică îşi amplifică eforturile de cercetare, în vederea realizării unor avantaje economice superioare. În această situaţie, este vorba de a orienta o economie puternică şi prosperă spre o direcţie de dezvoltare accelerată, care să valorifice întreaga sa forţă într-un domeniu nou şi foarte productiv. În cazul acestor mari puteri economice şi ştiinţifice, şansele sînt foarte mari. Pentru ţările europene (R. F. Germania, Olanda), s-ar mai putea vorbi de un anumit risc al cercetării; în schimb, pentru S.U.A., posesoarea unui enorm potenţial ştiinţific şi economic actual, practic orice rezultat este susceptibil de conversie în investiţie avantajoasă. Aceste considerente sînt, desigur, cele mai importante şi, de asemenea, de natură să explice situaţia actuală în domeniu, dar numeroase alte ţări îşi vor face simţitor prezenţa pe măsura dezvoltării domeniului. În privinţa cercetărilor R. P. Chineză evoluează pe două direcţii, patronate de Academia Chineză de Ştiinţe, şi se desfăşoară în cadrul Institutului de Biologie din Chengdu. Prima direcţie de cercetare chineză este prilejuită de inconvenientele constatate în bioreactoarele rurale, precum şi de intenţia iniţială de optimizare a funcţionării acestora. Au fost constatate perturbări ale activităţii unor bioreactoare, care au dus la reducerea producţiei de biogaz iar uneori chiar la întreruperea lor definitivă. În această situaţie, s-a trecut la explorarea paralelă a unor bioreactoare normale şi a unora „suferinde" în privinţa unui număr de factori, urmînd să fie identificaţi cei responsabili de comportarea neeconomică. Ca prim rezultat, se constată că între cele două tipuri de bioreactoare apar diferenţe conţinutul acidităţii volatile totale, acesta fiind pentru bioreactoarele normale de 925—2 350 p.p.m., din care 225—1 650 acid acetic, în timp ce pentru celelalte este de 3 250—5 775 p.p.m., din care 2 635—3 975 acid acetic. Se observă, totodată, o creştere paralelă a concentraţiei de bioxid de carbon şi, evident, o scădere a concentraţiei metanului. După aceste prime concluzii, au urmat investigaţii, care au conchis asupra cauzelor inhibiţiei procesului metanogen prin stabilirea următoarelor elemente nefavorabile: 1) neadăugarea inoculului dintr-un bioreactor activ; 2) acumularea unei acidităţi prea mari, datorită pornirii de la o concentraţie prea mare de material uscat la alimentare sau de materii prime de alimentare care conţin prea mult acid sau prea puţin material metanogen; 3) folosirea unui material de alimentare cu un conţinut prea mic de azot; 4) funcţionarea bioreactorului timp prea îndelungat fără realimentare; 5) lucrul la o temperatură prea scăzută (mult sub temperatura optimă a procesului) şi 6) lucrul la un *p*H prea scăzut (în general inadecvat dezvoltării bacteriene), care apare ca rezultat al formării acizilor volatili. Datorită acestui fapt, problema redresării activităţii unui asemenea bioreactor admite o rezolvare ce necesită aplicarea următoarelor măsuri: 1) bioreactorul trebuie reînsămînţat cu un inocul activ, provenit dintr-un bioreactor cu funcţionare optimă; 2) se recomandă descărcarea periodică cel puţin a unei părţi a materialului solid (epuizat prin procesul fermentativ) şi diluarea celui rămas cu apă sau reziduuri lichide proaspete şi 3) adaosul de pămînt negru sau deşeuri cu conţinut mai ridicat de azot, mai ales în situaţia în care materialul principal de alimentare îl constituie paiele sau alte materiale cu conţinut foarte ridicat de polizaharuri. Prin aceste măsuri, capacităţile fermentative ale populaţiei microbiene a unui bioreactor compromis pot fi restabilite într-un interval de timp de pînă la 3 zile. Cea de-a doua direcţie de cercetare chineză, desfăşurată de asemenea la Chengdu, se concentrează asupra producerii de hidrogen prin fermentaţie bacteriană. În această situaţie, devin prevalente studiile de metabolism al bacteriilor hidrogen-producătoare, în scopul stimulării activităţilor lor. Pentru realizarea acestui scop, cercetătorii chinezi izolează peste 50 de tulpini bacteriene producătoare de hidrogen, din care jumătate se disting prin producţii superioare. Din punct de vedere taxonomic, bacteriile sînt de două tipuri: *Enterobacteriaceae* şi *Bacillaceae*. Din prima categorie, au fost selecţionate: *Escherichia coli* (o tulpină), *Enterobacter cloacae* (14 tulpini), *Hafnia alvei; Citrobacter freundii* şi *Serratia marcescens* (4 tulpini). Bacteriile Bacillaceae au fost reprezentate de o singură specie: *Clostridium acetobutylicum* (două tulpini). *Enterobacter cloacae, Clostridium acetobutylicum* şi *Serratia marcescens* au fost folosite pentru fermentaţia diferitelor substraturi. Ele produceau hidrogen şi acizi carboxilici alifatici inferiori (volatili): acetic (etanoic) propionic (propanoic) şi butiric (butanoic). *Enterobacter cloacae* poate folosi o mare varietate de substraturi — glucoză, zaharoză, xiloză galactoză, amidon, acid formic — producînd hidrogen; cea mai mare producţie de hidrogen se obţine cînd se folosesc drept unice surse de carbon glucoza şi zaharoza. Această bacterie produce cu multă uşurinţă acizi, cea mai bună producţie de acizi realizîndu-se din acid piruvic (intermediar metabolic cheie). *Clostridium acetobutylicum* produce o cantitate mare de hidrogen şi acid butanoic din amidon şi de asemenea, transformă cu uşurinţă lactoza, galactoza, xiloza şi acizii piruvici în cantităţi mari de acizi volatili (predominant, acid acetic). *Serratia marcescens* poate folosi numai amidonul pentru a produce hidrogen (şi nu în cantităţi mari), însă utilizează xiloza, galactoza, amidonul şi acidul piruvic pentru a produce acizi în cantităţi mari. Acidul piruvic este un intermediar al metabolismului anaerob al multor materii organice, aceste bacterii producătoare de hidrogen îl convertesc, în principal, la acid acetic, pe care apoi bacteriile metanogene îl transformă în metan (aparent, o simplă decarboxilare). Atunci cînd bacteriile hidrogenoproducătoare au fost cocultivate cu bacterii metanogene, s-a observat o scădere a producţiei de hidrogen şi o creştere accentuată a producţiei de metan. S-a constatat că, în acest sistem, bacteriile hidrogenoproducătoare furnizează bacteriilor metanogene acizii carboxilici (pe care îi vor converti la metan) şi hidrogen (cu care vor reduce bioxidul de carbon la metan). În aceste condiţii, biogazul conţine 60—70% metan, 25—40% bioxid de carbon şi o cantitate foarte mică de hidrogen. În timp, concentraţia metanolului creşte, iar cea a bioxidului de carbon scade, astfel încît după o nouă zi de cocultură conţinutul

metanului depăşeşte 90%, în timp ce bioxidul de carbon scade sub limita de detecţie. În acest fel, randamentul metanului poate fi ridicat cu o treime. Pentru bioconversia unui mol de CO_2, se folosesc patru moli de H_2. În situaţia în care legătura dintre bacteriile hidrogenoproducătoare şi cele metanogene este ruptă, se acumulează cantităţi mari de hidrogen. Dacă într-u n bioreactor cu o funcţionare bună se adaugă 11% făină de rădăcină de ignam *(Dioscorea batates)* producţia de metan este întreruptă, producţia de hidrogen crescînd energic atingînd chiar 3 l/l/zi. Gazul produs conţine 50% hidrogen, restul fiind în majoritate bioxid de carbon, ceea ce dovedeşte că aceasta este, de asemenea, un coprodus al procesului fermentativ. Pe diferite medii, diferitele bacterii producătoare de hidrogen realizează diferite raporturi ale hidrogenului şi acizilor alifatici volatili: mult hidrogen şi puţini acizi, mult hidrogen şi mulţi acizi, puţin hidrogen şi mulţi acizi, şi numai acizi (şi hidrogen deloc). A fost posibil să se realizeze pe această bază un sistem experimental de laborator cu o producţie de hidrogen foarte ridicată. După reglementarea aspectelor economice, se va putea trece la producţia industrială a hidrogenului de biosinteză.

Cercetările organizate în India sînt finanţate de Consiliul Indian al Cercetării Agrare (New Delhi) şi se desfăşoară la Tamil Nadu, în cadrul unui colegiu din Courtallam. S-au organizat experienţe de digestie a materialelor organice reziduale disponibile în aria localităţii Courtallam, pornind de la principiul realizării unor biotehnologii eficiente, cu mari posibilităţi de absorbţie a deşeurilor şi producţiei ridicate de compuşi utili. În acest scop, au fost luate în studiu ca materii prime: dejecte de păsări, gunoaie provenind de la creşterea viermilor de mătase, bălegar de capre şi resturi vegetale. Dintre acestea, cele mai bune rezultate se obţin prin folosirea primelor trei tipuri de materiale. Pentru a remedia această situaţie, au fost izolaţi din sol fungii celulozolitici: *Alternaria verticillum, Fusarium, Neocosmospora* şi *Chaetomium* şi apoi au fost introduşi în bioreactoare, astfel încît să se instituie în acestea un proces energic de hidroliză enzimatică a celulozei. Dintre fungii folosiţi, cea mai eficientă degradare a celulozei, încheiată în condiţiile de lucru din bioreactor cu producţii superioare de biogaz, a fost realizată cu *Alternaria verticillum.* Mergînd pe această linie, a fost cultivată în laborator *Trichoderma resei* QM 9414 şi apoi a fost adăugată biomasei vegetale folosite ca materie primă pentru bioreactor, reuşindu-se, în acest fel, să se îmbunătăţească foarte mult etapa de formare a acizilor alifatici volatili. S-a lucrat în bioreactoare cu un volum util de 2m³, folosind ca material vegetal zambila de apă (în concentraţie de 10—15%) şi lemna (în concentraţie de 10%). Cele mai bune rezultate au fost obţinute cu lemna, sugerînd o posibilă utilizare a ei într-un sistem de cultivare dirijată în scopuri energetice (culturi energetice). Etapei degradării materialelor vegetale celulozice la zaharuri fermentescibile, i-a urmat etapa fermentaţiei propriu-zise. Cercetătorii şi-au concentrat eforturile asupra izolării bacteriilor metanogene, în scopul realizării unor sisteme fermentative controlate, din care apoi să poată fi realizate unele cu performanţe superioare de bioconversie la produşi utili. Dintre bacteriile metanogene izolate, cele mai importante sînt: *Methano bacterium. Methano spirillum* şi *Methano sarcina.* Cercetările indiene, orientate spre folosirea materialelor din zootehnie dar mai ales a materialelor vegetale (care pentru India reprezintă o sursă foarte abundentă de biomasă), au tendinţa de a se finaliza prin biotehnologii care să cuprindă două etape distincte operînd cu agenţi de bioconversie net diferiţi. Este vorba de o primă etapă de hidroliză enzimatică a celulozei, folosind enzime fungice, şi o a doua, de fermentaţie metanogenă, folosind însuşi microorganismul, de data aceasta o bacterie (sau mai exact o populaţie mixtă de bacterii). Elementul interesant este tendinţa (de altfel economică) de unificare a acestor două etape, în sensul practicării lor succesive (etapa fungică, etapa bacteriană) în acelaşi bioreactor. În acest fel, procesul ar părea sortit unei realizări discontinue. Acest fapt este numai aparent, funcţionarea bioreactorului putînd admite alimentarea şi efluxul continuu al materialelor epuizate, precum şi funcţionarea alternativă în regim fungic şi bacterian. De asemenea, este interesantă ideea de a lucra cu agenţi de bioconversie plasaţi pe două niveluri taxonomice diferite bine, aceasta cu atît mai mult cu cît cercetările similare (China etc.) se orientează spre menţinerea în limitele aceluiaşi nivel taxonomic (bacterian). Este de reţinut faptul că cercetările indiene se desfăşoară atît la nivel de laborator cît şi la scară pilot. Acest fapt constituie un argument apreciabil al posibilităţii de transformare a procesului într-o biotehnologie imediat aplicabilă în practică. Este, desigur, numai o posibilitate, dar ea dezvăluie orientarea cercetării în acest sens. Producţia metanului, bioxidului de carbon şi mai ales a hidrogenului de biosinteză constituie preocupări intense ale cercetării ştiinţifice, şi tind să devină procese industriale dintre cele mai avantajoase.

Internat. Bioenergy Directory Handbook, 1984.

M.Z.

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A ESTERILOR PULLULANULUI

Brevet R.S.R. nr. 88034

Esterii sulfurici ai pullulanului obţinuţi prin introducerea grupărilor ester-anorganice pe lanţul macromolecular al polizaharidei produse de *Pullularia pullulans* sînt utilizaţi în industria fotografică sau ca înlocuitori sintetici ai heparinei, în industria medicamentelor.

Conform procedeului descris, pullulanul se tratează cu complecşi ai trioxidului de sulf în rapoarte molare de 1,5—3,8 : : 1, la temperaturi cuprinse între 20 şi 70°C, timp de 1—10 h, în mediu de solvenţi donori de electroni, aleşi dintre piridină, dimetilformamidă, dioxan sau formamidă.

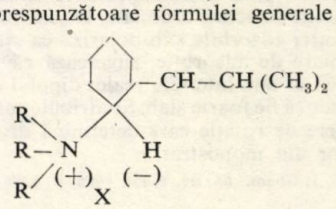
Procedeul prezintă avantajul extinderii gamei derivaţilor funcţionali ai polizaharidelor cu grade de substituţie ridicate, fără degradări ale catenei macromoleculare.

Dosar nr. 113424
Data înregistrării: 27.01.1984
Data publicării: 30.10.1985
Int. Cl.³: C08B5/14// C08B37/00
Titular: Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni", Iaşi

SĂRURI CUATERNARE DE AMONIU ALE 2-IZOBUTILIDENCICLOHEXILAMINEI ŞI PROCEDEU PENTRU PREPARAREA LOR

Brevet R.S.R. nr. 88585

Sărurile cuaternare de amoniu, conform invenţiei, prezintă structura corespunzătoare formulei generale (I):



în care R reprezintă un radical alchil inferior, substanţe cristaline, albe, cu puncte de topire situate la intervalul 145—216°C. Conform procedeului descris, 2-izobutilidenciclo-hexilamina reacţionează cu halogenuri de alchil la raporturi molare de 1/3 pînă la 1/4, în apă, la temperatura de reflux.

Invenţia prezintă avantajul obţinerii unor produşi noi cu proprietăţi pesticide superioare.

Dosar nr. 113379
Data înregistrării: 23.07.1982
Data publicării: 28.02.1986
Int. Cl.³: C07C87/36
Solicitant: Institutul de Cercetări pentru Pesticide, Bucureşti.
Titular: Întreprinderea Chimică „Sinteza", Oradea.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Studii de spectroscopie Mössbauer asupra aducţilor de clorură de mercur (II) cu metaloceni binucleari. În lucrări anterioare, autorii au arătat că derivaţi de [2] ferocenofan reacţionează cu diferiţi acizi Lewis, ca Sn^{4+}, Hg^{2+} şi J^{+}, formînd aducţi stabili, care conţin o legătură chimică între atomii de Fe şi de acid Lewis. Stabilităţile aducţiilor de [2] ferocenofan a fost atribuită structurii distorse a [2] ferocenofanului, care uşurează legarea electronilor de nelegătură e_{2g} ai atomului de Fe din ferocenofan la un atom de acid Lewis. Altă categorie de derivaţi de ferocen care pot da aducţi stabili cu un acid Lewis sînt derivaţii de metaloceni binucleari, deoarece aducţii lor cu un acid Lewis sînt stabilizaţi printr-un efect de chelatare al derivaţilor de ferocen binucleari, dacă aceştia au o structură moleculară adecvată. În prezenta lucrare s-au efectuat studii de spectroscopie Mössbauer asupra aducţilor obţinuţi din clorură de mercur (II) şi biferocen, respectiv ferocenilrutenocen. Valorile mari de scindare cvatrupolă a celor doi aducţi, biferocen-$2HgCl_2$ şi ferocenilrutenocen-$5HgCl_2$, dovedesc prezenţa unei interacţiuni directe între atomii de Fe şi Hg. Stabilităţile aducţilor sugerează un efect de chelatare între atomii de Fe şi Fe, respectiv Fe şi Ru, distanţele interatomice Fe—Fe şi Fe—Ru fiind indicate pentru ca să aibă loc chelatarea în aceşti aducţi.

WATANABE, M., MOTOYAMA, I. şi SANO, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., **59**, nr. 7, iul. 1986, p. 2103—2107.

E.B.

Proprietăţile termodinamice la temperatură înaltă a unor electroliţi 1:1. Ecuaţiile comprehensive pentru proprietăţile termodinamice ale soluţiilor apoase de NaI, CsF, CsCl, CsI, $NaIO_3$, KIO_3, $CsIO_3$, $KClO_4$ şi HCl sînt generate prin combinarea măsurătorilor de capacităţi calorice şi de densitate raportate de primul autor al lucrării, cu date din literatură pentru entalpie şi energie Gibbs sau activitate în funcţie de molalitate la 298 K. Dependenţa de compoziţie este reprezentată prin ecuaţiile lui Pitzer, care cuplează o formă teoretică şi termenii Debye-Hückel cu parametrii evaluaţi empiric pentru interacţiuni ionice pe distanţe mici. Se reprezintă dependenţa de temperatură cu ajutorul ecuaţiilor empirice simple, care sînt valabile la 413 K.

SALUJA, P.P.S., PITZER, K. S. şi PHUTELA, R., Can J. Chem., **64**, nr. 7, iul. 1986, p. 1328—1335.

T.S.

Interacţiunile de dipol în partea densă a stratului electric dublu. Deoarece studiile efectuate prin metoda Monte Carlo asupra dipolilor liber orientaţi sugerează că într-un cîmp extern nul, dipolii se orientează preferenţial într-o configuraţie ordonată, se face o încercare de a încorpora dipolul în interacţiunile plane printr-un model cu mai multe stări ale stratului intern. S-a constatat că presupunerile modelului devin nesatisfăcătoare atunci cînd sînt luate în consideraţie structuri ordonate. O analiză a comportamentului substanţei adsorbite sub polarizarea stratului intern şi la un grad mare de adsorbţie, sugerează că în interfeţele apoase şi chiar şi în alte interfeţe reale, dipolul din interacţiunile plane trebuie să fie foarte slab. Se atribuie această proprietate unor bariere de rotaţie care determină distribuţia aleatoare a dipolilor din monostrat.

NIKITAS, P., Can. J. Chem., **64**, nr. 7, iul. 1986, p. 1286—1292.

T.S.

Determinarea potenţialului superficial şi a constantei Hamaker a solului de oxid-hidroxid de fier. Dezvoltarea teoriei DLVO de interpretare a stabilităţii solurilor face posibilă utilizarea unor ecuaţii cu valabilitatea mai generală şi mai exacte pentru calculul interacţiunii dintre particulele posedînd un strat electric dublu (coagulare, heterocoagulare, heteroadagulare). Autorii au studiat cinetica coagulării solului de oxid—hidroxid de fier la diferite concentraţii de azotat de potasiu. Din funcţia raport de stabilitate — concentraţia de electrolit ($\lg W - \lg c_e$) dedusă din datele măsurătorilor, autorii au calculat în două moduri valoarea potenţialului de suprafaţă şi a constantei Hamaker. Din datele dreptei ajustate la punctele găsite prin măsurători cu ajutorul ecuaţiilor şi al metodelor clasice, s-a obţinut o valoare aproape corectă pentru potenţialul superficial ($\varphi_0 = 0{,}048$ V) şi una mai mare decît cea reală pentru constanta Hamaker ($A \sim 2{,}0.10^{-10}$J). Pe baza funcţiei $\lg W$—$\lg c_e$ calculată prin ecuaţii mai exacte şi cel mai bine ajustată la punctele experimentale, se obţin pentru potenţialul superficial $\varphi_0 = 0{,}055$ V, iar pentru constanta Hamaker $A = 4{,}0.10^{-20}$J. Aceste valori concordă bine cu datele obţinute pe alte căi.

PARKANYINÉ-BERKA, M. şi MADI, I., Magy. Kém. Folyóirat, **92**, nr. 9, sept. 1986 p. 424—428.

A.W.

Polimorfismul şi comportarea la curgere a unor triacil-glicerine α-alchil-ramificate, cu punctul de topire coborît. S-a studiat comportarea polimorfă la 1-α-*n*-butil-dodecanoil-2,3-didodecanoil-glicerină (1). 1,2-bis-α-*n*-butildodecanoil-3-dodecanoil-glicerină (2), tris-α-*n*-butil-dodecanoil-glicerină (3) şi tris-α-*n*-decildodecanoil-glicerină (4) utilizînd calorimetria diferenţială cu baleiaj (DSC) şi difracţia cu raze X. Prezenţa a una, două sau trei grupe α-alchil în acidul gras al moleculei de trigliceridă deplasează tranziţia lichid—solid spre temperaturi mai joase. Compusul conţinînd o grupă α-butil prezintă patru forme polimorfe diferite. în timp ce tridodecanoil-glicerina di-α-*n*-butil-substituită prezintă numai una. Tris-α-*n*-butildodecanoil-glicerina suferă probabil o tranziţie sticloasă în locul unei cristalizări, spre deosebire de tris-α-*n*-decildodecanoil-glicerina, care prezintă cîteva forme polimorfe diferite. Tranziţiile sînt confirmate prin măsurători de vîscozitate; probele de (2) şi (4) continuă să prezinte vîscozitate scăzută la temperaturi descrescînde pînă cînd are loc cristalizarea. Tranziţia sticloasă propusă a tris-α-*n*-butildodecanoil-glicerinei este atestată de determinări ale proprietăţilor viscoelastice, adică de modulul de stocare G' şi de modulul de pierdere G''.

BOHLIN, L., HERNQVIST, L. şi HERSLÖF, M., Fette-Seifen-Anstrichemittel, **88**, nr. 9, sept. 1986, p. 340—344.

A.W.

Fotoliza α-metoxiacetofenonelor pe silicagel. S-a efectuat fotoliza α-metoxiacetofenonelor cu diverşi substituenţi adsorbite pe silicagel. Rezultatele diferă foarte mult de cele obţinute în cazul cînd aceeaşi reacţie a fost realizată în metanol şi sînt explicate pe baza controlului conformaţional şi restricţiilor de mişcare a radicalilor liberi prin adsorbţia pe silicagel. Au fost examinaţi factorii care afectează eficienţa modificării reactivităţii fotochimice pe aceste suprafeţe.

MAYO, P. şi RAMNATH, N., Can. J. Chem., **64**, nr. 7, iul. 1986, p. 1293—1296.

T.S.

Un studiu CIDEP al fotooxidării benzochinonei în acid trifluoracetic. Pentru studierea reacţiilor 1,4-*p*-benzochinonei cu acidul trifluoracetic s-a făcut apel la tehnicile RES şi de polarizare a electronilor indusă chimic (CIDEP) combinate. Rezultatele conduc la stabilirea existenţei a două mecanisme distincte, termic şi fotochimic, pentru formarea speciilor oxidate. În plus, utilizarea tehnicii CIDEP rezolvată în funcţie de timp permite detecţia rapidă a radicalului neutru 1,4-*p*-benzohidrochinonă în diferite condiţii.

CRAW, M. T., DEPEW, M. C. şi WAN, J. K. S., Can. J. Chem., **64**, nr. 7, iul. 1986, p. 1414—1417.

T.S.

Clorura de cupru (I) pe suport de carbon activ ca adsorbant pentru oxid de carbon. În lucrări anterioare, autorii au arătat că clorurile de cupru (I) şi de aluminiu pe suport de răşină polistirenică sau de carbon activ adsorb reversibil CO în condiţii blînde. În prezenta lucrare se arată prepararea unor adsorbanţi solizi pentru CO din clorură de cupru (I) pe suport de carbon activ şi capacitatea lor de adsorbţie—desorbţie. Adsorbanţii au fost obţinuţi prin agitarea unei soluţii clorhidrice apoase de CuCl cu carbon activ, la temperatura camerei, sub atmosferă de azot, urmată de îndepărtarea fazei lichide de la 6 torr şi 100°C. Au fost efectuate determinări cu privire la cantitatea de CuCl în adsorbanţi, la distribuţia după mărime a porilor şi măsurători de aria suprafeţei BET, precum şi determinări de microscopie electronică şi de microanaliză cu raze X. Cele mai bune rezultate

de adsorbție a CO au fost obținute la 20°C cu un amestec de CO—N_2 de 9:1, la presiune de 1 atm (presiune parțială de CO de 0,9 atm), raportul molar la echilibru pentru CO față de CuCl fiind 0,88. Desorbția a fost efectuată fie prin reducerea presiunii parțiale a CO la 4 torr, la 20°C, fie prin ridicarea temperaturii de la 20 la 120°C, sub 1 atm, cu menținerea presiunii parțiale a CO la 0,9 atm. Ciclurile adsorbție-desorbție au fost repetate de patru ori fără să se observe o descreștere măsurabilă a capacității de adsorbție a adsorbantului. Cantitatea de CO separat du ajutorul adsorbantului propus este de 24 cm^3 (la presiune și temperatură standard) pentru 1 g adsorbant. Ea este mai mare decît cea realizată cu CuCl solid sau cu carbon activ. Viteza de adsorbție pentru CuCl pe suport de carbon activ este mult mai mare decît pentru CuCl în soluție clorhidrică apoasă. Adsorbția eficientă a CO pe adsorbant este atribuită formării unui complex cu CuCl, care este puternic dispersat pe suprafața carbonului activ.

HIRAI, H., WADA, K. și KOMIYAMA, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., **59**, nr. 7, iul. 1986, p. 2217—2223.

E.B.

Reacții ion/moleculă în acetonă gazoasă. În anii recenți au fost efectuate diferite studii cu privire la chimia în fază gazoasă ion/moleculă a acetonei. Există, însă, numai puține informații privind cinetica reacțiilor gaz/moleculă ale acetonei gazoase. În prezenta lucrare au fost efectuate măsurători cinetice ale reacțiilor ion/moleculă ale acetonei în fază gazoasă. S-a pus în evidență că izomerizarea ceto-enolică a moleculei de acetonă, catalizată de acid, care conduce la formarea de diaceton-alcool (4-hidroxi-4-metil-2-pentanonă) și oxid de mezitil (4-metil-3-penten-2-onă), are loc în acetonă gazoasă. Reacția a fost efectuată cu acetonă protonată. Izomerizarea moleculei de acetonă de la forma cetonică la forma enolică are loc prin interacțiunea moleculei de acetonă cu ionul clorură. Această interacțiune este predominant electrostatică. Au fost obținute date termodinamice pentru reacțiile de clustare ale protonului și ionului clorură cu moleculele de acetonă. Se conclude că clusterul $Cl^- \ldots CH_3COCH_3$ are mare flexibilitate, ceea ce dovedește că speciile în cluster au apreciabile libertăți de mișcare.

HIRAOKA, K., TAKIMOTO, H., MORISE, K., SHODA, T. și NAKAMURA, S., Bull. Chem. Soc. Jpn., **59**, nr. 7, iul. 1986, p. 2247—2254.

E.B.

Studiul adsorbtiv al catalizatorilor zeolitici de tip X FAU schimbați cu cation de metal alcalin. Autorii au preparat catalizatori activi în alchilarea metanolică a grupei metilice a toluenului din zeolit comercial, granulat, de tip X, FAU, prin schimb ionic cu compuși de metale alcaline și prin impregnare cu hidroxid de metal alcalin. Ei au studiat adsorbția piridinei, a acidului acetic și a dioxidului de carbon pe catalizatori. Cantitățile de piridină și de acid acetic adsorbite au scăzut în ordinea: Na-X,FAU(NaCl) > K-X,FAU(KCl) > Cs-X,FAU(CsCl). Cantitatea de piridină adsorbită poate fi considerată caracteristică pentru aciditatea catalizatorului. Activitatea catalitică manifestată în reacția de alchilare a inelului benzenic este cu atît mai mare, iar activitatea de alchilare a catenei laterale cu atît mai mică, cu cît cantitatea de piridină puternic legată este mai mare. Din determinările de adsorbție a acidului acetic nu s-au putut trage concluzii cu privire la tăria de bază medie a centrelor bazice. Sub acțiunea KOH fixat în exces în pori la impregnare, capacitatea de adsorbție de CO_2 a catalizatorului a scăzut.

SZANYI, J., VALYON, J. și ENGELHARDT, J., Magy. Kém. Folyóirat, **92**, nr. 9, sept. 1986, p. 420—423.

A.W.

Influența naturii promotorului alcalin asupra proprietăților catalizatorilor pe bază de carbonil de fier. S-a cercetat acțiunea de promotor a metalelor alcaline asupra catalizatorilor pe bază de carbonil de fier, $Fe_3(CO)_{12}$, depuși pe un suport de α-Al_2O_3. Catalizatorii din sistemul Fe-Al_2O_3, după uscarea lor, conțineau: 0,6% Fe și 0,9% Li, respectiv 3,2% Na, 5,1% K, și 9,4% Pb. Activitatea catalizatorilor cu adaos de metale alcaline s-a testat în reacțiile de sinteză a hidrocarburilor din CO și H_2. Prin activitatea lor, catalizatorii se dispun în seria: Fe-Li-Al_2O_3 < Fe-Na-Al_2O_3 < < Fe-K-Al_2O_3 ≈ Fe-Rb-Al_2O_3. S-a stabilit că în seria de mai sus, catalizatorii modificați prin adaosuri de Na, K și Rb sînt cu mult mai activi în reacțiile de sinteză a hidrocarburilor decît catalizatorii netratați sau cei tratați cu Li. Componentul activ al catalizatorilor îl constituie fierul metalic.

ZAIȚEV, A. V., TAPKINA, M. V., SAVELIEV, M.M., BOROVKOV, V. I., LAPIDUS, A. L. și KAZANSKI, V. B., Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., Ser. Him., nr. 7, iul. 1986, p. 1483—1487.

G.G.

Recuperarea platinei și reniului din catalizatorii uzați. A fost elaborată o metodă de recuperare a Pt și Re, împreună cu Fe și Ti folosiți drept promotori, din catalizatorii pentru reformare uzați. Metoda constă în oxidarea catalizatorilor uzați cu aer sau oxigen (la temperatură de 350—500°C, timp de 2—8 ore) urmată de tratare cu un acid puternic (5 M HCl). Soluția de cloruri rezultată se trece printr-o coloană cu un schimbător de ioni puternic bazic. Cationii din soluția clorhidrică (Al^{3+}, Fe^{3+}, Ti^{4+}) nu sînt reținuți, iar anionii (ReO_4^- $[PtCl_6]^{2-}$) sînt reținuți de anionit. Metalele nobile se eluiază cu o soluție avînd $pH = 3,5$, după care eluatul se neutralizează cu amoniac, în vederea separării celor două metale. Soluțiile concentrate de eluat cu Re și Pt se pot folosi și direct pentru depunere pe suport, în vederea preparării catalizatorilor.

MASTNY, L., BUMBOVA, M. și KALALOVA, E., Chem. Prům, **36**(61), nr. 5, mai 1986, p. 243—245.

G.G.

CHIMIE ANORGANICĂ

Proprietățile fizice ale monocristalelor de $Ba_3LaTa_3O_{12}$. Compusul cu formula $Ba_3LaTa_3O_{12}$ (BLT), sintetizat pentru întîia dată în 1980, cristalizează în structură similară cu cea a perowskitului romboedric. Sinteza se realizează la temperatura de 1570—1620 K, timp de 150 ore, dintr-un amestec omegen, stoichiometric, de $BaCO_3$, La_2O_2 și Ta_2O_2. Monocristalele de BLT s-au obținut prin cristalizare zonară. S-au determinat o serie de proprietăți fizice (parametrii de rețea, indicii de refracție, caracteristicile optice, conductibilitatea electrică) ale monocristalelor de BLT.

ANTONOV, V. A., ARSENIEV., P. A., BAGDASAROV, H. S., EVDOKOMOV, A. A., NEIMAN, A. I. și TADJI-AGLAEV, H. S., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **22**, nr. 8, aug. 1986, p. 1378—1383.

G.G.

Procesul de formare a particulelor de oxid de galiu (III) hidratat obținut prin hidroliză la temperaturi ridicate. Hidroliza ionilor de metal la temperaturi ridicate dă excelente particule monodisperse de oxid de metal hidratat. Morfologia, compoziția și distribuția după mărime a particulelor depind însă foarte mult de o serie de parametri, cum sînt: concentrația ionilor de metal, pH-ul, temperatura și specia anionului prezent, în special anionii prezenți avînd influența predominantă asupra morfologiei și compoziției particulelor. În articol se studiază rolul ionilor sulfat asupra formării particulelor de oxid de galiu (III) hidratat, monodispers, și procesul de formare a acestora. Oxidul de galiu (III) a fost obținut ca particule sferice monodisperse prin hidroliză forțată în prezență de ioni sulfat, urmată de dizolvare parțială și recristalizare. Gradul de reacție, α, este definit ca fiind: $\alpha = (C_0 - C)/(C_0 - C_s)$, unde C_0 este concentrația inițială; C — concentrația la un timp t; C_s — concentrația finală a galiului (III). Viteza gradului de reacție, în condiții date, poate fi exprimat în mod empiric a fi: $d\alpha/dt = 1,60\ \alpha^{2/3} \cdot (1 - \alpha)^{0,874}$. Din modificările speciilor monomere și polimere în timpul hidrolizei se consideră că hidroxocomplecși polimerici acționează ca precursori ai particulelor sferice monodisperse. Ionii sulfat promovează depunerea oxidului de galiu (III) ca particule sferice.

HAMADA, S., BANDO, K. și KUDO, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn., **59**, nr. 7, iul. 1986, p. 2063—2069.

E.B.

Clorurarea trioxidului de molibden cu tetraclorura de carbon. Într-o instalație de laborator s-a cercetat clorurarea MgO_3, sub formă de brichete, cu CCl_4 și s-au determinat parametrii cinetici ai procesului în limitele temperaturilor cuprinse între 373 și 773 K. S-a stabilit că reacția începe practic la temperatura de 573 K și că viteza de

reacţie nu este limitată de sublimarea produsului de reacţie, dioxidiclorura de molibden, MoO_2Cl_2. Au fost determinate constantele vitezei de reacţie şi s-a stabilit că valorile acesora cresc brusc la temperatura de 673K.

KANNUNIKOV, M. F., J. Pricl. Him., **59**, nr. 8, aug. 1986, p. 1693—1697
G.G

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTORI

Proprietăţile electrofizice ale aliajelor Bi_2Se_3, Sb_2Te_3 şi Bi_2Te_3. Compuşii de tipul A_2B_3 constituie produsele de bază pentru fabricarea materialelor termoelectrice pentru domeniul temperaturilor joase. Folosind diferite metode de mare precizie s-au studiat conductibilitatea electrică, forţa termoelectromotoare şi efectul Hall al probelor de Bi_2Se_3, Sb_2Te_3 şi Bi_2Te_3 în domeniul de topire şi în stare topită. Pe baza tuturor datelor obţinute s-a stabilit că topiturile cercetate sînt semiconductori de tipul *g*.

GLAZOV, V. M., KOLŢOV, B. V. şi KURBATOV, V. A., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **22**, nr. 8, aug. 1986, p. 1264—1270.
G.G.

Viteza de creştere şi proprietăţile peliculelor amorfe de carbon obţinute în plasmă de temperatură joasă. S-a stabilit că peliculele de carbon amorf, depuse prin descompunerea benzenului în plasmă de temperatură joasă, prezintă proprietăţi semiconductoare. În reactorul de plasmă s-a introdus un amestec format din argon şi benzen, într-un raport de 96%4. Drept suport pentru depuneri s-au folosit siliciul, sticla şi oţelul inoxidabil. Depunerile s-au efectuat la presiuni de 1,3—70 Pa, la temperaturi ale materialelor de suport de 25—600°C. S-au determinat caracteristicile semiconductoare ale depunerilor de carbon amorf şi s-a stabilit existenţa unei analogii ale acestora cu peliculele de siliciu amorf, obţinute în mod similar. Viteza de depunere şi caracteristicile peliculelor depind de parametrii tehnologici de lucru şi, în special, de natura suportului.

POLUNIN, V. N., STANCIULA, P. P., ANDREEV, A.A. şi MELEH, B.T., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **22**, nr. 8, aug. 1986, p. 1288—1921.
G.G.

Reacţiile chimice în procesul de formare a peliculelor epitaxiale de telurură de cadmiu pe suport de mică. S-a studiat compoziţia fazică şi chimică a peliculelor epitaxiale de CdTe, obţinute prin condensarea în vid a CdTe, pe suport de mică (muskovit), la o presiune reziduală a gazelor în sistem de $3 \cdot 10^{-3}$Pa, într-un interval larg de temperaturi ale suportului (50—750°C). S-a stabilit că peliculele epitaxiale depuse au o compoziţie chimică complexă şi că în structura lor, alături de CdTe, mai apar: TeO_2, CdO, $CdTeO_3$, K_2TeO_3, $CdTeO_3 \cdot TeO_2$, datorită reacţiilor de interacţiune a vaporilor de Cd şi Te_2 cu oxigenul rezidual şi a reacţiilor în fază solidă cu materialul suportului.

RUBEŢ, V. P., MURAVIEVA, K. K. şi KALINKIN, I. P., J. Pricl. Him, **59**, nr. 8, aug. 1986, p. 1680—1686.
G.G.

Recuperarea unor elemente ale pămînturilor rare de înaltă puritate, folosind noi răşini chelatante de sinteză. Autorii au sintetizat răşini chelatante ce conţin grupe legate, similare structural cu EDTA (acid etilendiaminotetraacetic) şi DTTA (acid dietilentriaminotetraacetic). Sînt prezentate excelentele rezultate obţinute la separarea prin cromatografie a elementelor unor pămînturi rare de înaltă puritate folosind aceste răşini preparate, în comparaţie cu cele obţinute cu cunoscuta răşină cu IDA (acid iminodiacetic), care nu sînt satisfăcătoare. Special de eficientă s-a dovedit răşina de tip DTTA. Eficienţa la separare a fiecărei răşini a fost atribuită în special diferenţei între capacităţile de complexare faţă de ionii elementelor pămînturilor rare. Condiţiile de separare prin cromatografie au fost în prealabil stabilite şi optimizate prin simulare cu computer, bazată pe noi ecuaţii. Deşi sînt cunoscute diverse metode de stimulare, metoda introdusă în studiu se caracterizează prin procedura ei uşoară pentru găsirea unei soluţii. Rezultatele obţinute la simulare ajută la lămurirea mecanismului separării prin cromatografie a elementelor pămînturilor rare.

TAKEDA, K., AKIYAMA, M., KAWAKAMI, F. şi SASAKI, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., **59**, nr. 7, iul. 1986, p. 2225—2232.
E.B.

CHIMIE ANALITICĂ

Complexarea ionilor metalici cu xilenol-oranj. Reactivul xilenol-oranj, utilizat în mod curent în colorimetrie, constituie un amestec format din doi compuşi: xilenol-oranj şi semixilenol-oranj. S-au cercetat compuşii formaţi de 16 elemente metalice cu reactivul xilenol-oranj, în prealabil purificat de semixilenol-oranj, prin filtrare peste un strat de site moleculare. S-a studiat procesul de complexare a elementelor cercetate cu xilenol-oranj pur şi s-au determinat caracteristicile spectrale ale compuşilor formaţi. A fost elaborată o nouă metodă de dozare cantitativă a aluminiului în aliajele de cupru, folosind pentru complexare xilenol-oranj pur.

TIHONOV, V. N., J. Analit. Him., **41**, nr. 8, aug. 1986, p. 1353—1360.
G.G.

Influenţa aditivilor asupra principalilor parametri de evaluare a analizei spectrografice a pulberilor în cazul excitării în arc prin curent continuu. Autorii au examinat pe baza unor experienţe-model influenţa unor aditivi spectrochimici cu diferite acţiuni asupra principalilor parametri de evaluare a analizelor spectrografice. S-au studiat două grupe principale ale aditivilor: una, în care a figurat acelaşi cation cu diverşi anioni, iar cealaltă, în care la acelaşi anion se modifica cationul. S-au urmărit cinetica evaporării (acordîndu-se aici o atenţie specială rolului electrozilor auxiliari din cărbune cu rezistenţa mare, utilizaţi), reproductibilitatea introducerii probei a volatilizării) şi a excitării, precum şi calibrarea analitică, capacitatea de detecţie şi acurateţea.

FLORIAN, K. şi ZIMMER, K., Magy. Kém. Folyoirat, **92**, nr. 9, sept. 1986, p. 385—397.
A.W.

Despre unele probleme din cromatografie; rezoluţia cromatografică. IV. Rezoluţia cromatografică, R_s, este dată de produsul dintre un termen de eficienţă, un termen de selectivitate şi un termen de capacitate. În literatură sînt date două formule de aproximare cu utilizare comună pentru R_s, care dau valori neconcordante. De aceea, este rezonabil să se introducă o ecuaţie cu valabilitate generală, pentru care autorul propune o expresie matematică proprie. Aceasta arată că termenul de capacitate nu este un termen independent al rezoluţiei. Utilizînd numere de talere medii, ecuaţia generală se transformă în ecuaţia lui Said. Aceasta este o aproximare foarte recomandabilă, care poate fi utilizată pe viitor în exclusivitate, în locul formulelor de aproximare folosite de obicei. În cazul performanţei de rezoluţie există un maxim de funcţie tipic, care este o cantitate relevantă în cromatografia modernă.

EPPERT, G., Z. Chem., **26**, nr. 9, sept. 1986 p. 325—329.
A.W.

Cu privire la aplicarea silicagelului la cromatografia de gaze prin absorbţie. Autorii au testat separarea unor hidrocarburi inferioare pe calităţi de silicagel indigene (obţinute la Chemiewerk Bad Kästritz, R.D.G.). Au fost folosite următoarele calităţi de silicagel: gel I: silicagel neregulat, cu porozitate medie; gel II: silicagel sferic, cu porozitate mare; gel III: alumosilicagel sferic, cu porozitate mică (7% Al_2O_3). Silicagelurile au fost folosite fie ca atare, fie după un tratament termic la 500, respectiv 1000°C, timp de două ore. Ele au fost introduse, cu granulaţii de 0,2—0,4 mm, în coloanele cromatografului de gaze din oţel superior, cu dimensiunile de 2 m×3 mm. Pentru cercetările cu privire la separare s-au folosit metan, etan, etenă, propan şi propenă; în cîteva cazuri şi acetilenă. Gazul purtător a fost N_2. Cele mai bune proprietăţi în ceea ce priveşte separarea hidrocarburilor cercetate le manifestă gelul II temperat la 500°C. Remarcabile proprietăţi le manifestă şi gelul II temperat la 1000°C.

FIEBIG, W., ASSMANN, E., LIESKE, E. şi STARKE, P., Chem. Tech. (Leipzig), **38**, nr. 9, sept. 1986, p. 392—393.
E.B.

Evaluarea, prin cromatografie de gaz, a antimicoticului Democonazol pentru studii farmacocinetice şi de biodisponibilitate. În vederea standardizării metodei cromatografice de gaze care să permită investigaţii farmacocinetice şi de biodisponibilitate, s-a studiat specificitatea, reproductibilitatea şi liniaritatea într-o gamă de concentraţii de

Democonazol, adică 1-[2,4-diclor-β-[2-(*p*-clorfenoxi)etoxi] stiril-imidazol. Analiza s-a efectuat pe un cromatograf de gaze Varian 3700, cu o coloană umplută cu Chromosorb W-AW-DMCS. Temperatura coloanei, injectorului şi detectorului cu captare de electron s-a menţinut al 325, 400 şi, respectiv, 380°C. Drept gaz purtător s-a utilizat azotul cu o viteză de curgere de 50 ml/min, iar ca standard intern s-a folosit Penfluoridolul. Liniaritatea răspunsului s-a confirmat printr-un factor de răspuns al detectorului, constant, injectînd cantităţi crescînde de Democonazol, de la 20 pg la 2 ng la un raport constant de 1:1 dintre medicament şi standardul intern, şi prin injectarea medicamentului şi standardului intern în diferite proporţii unul faţă de celălalt, variind de la 1:4 la 4:1. Factorul de răspuns al detectorului s-a calculat potrivit relaţiei:

$$\text{f.r.d.} = \frac{\text{greutatea de Democonazol} \times \text{suprafaţa standardului intern,}}{\text{suprafaţa de Democonazol} \times \text{greutatea standardului intern.}}$$

Metoda s-a dovedit suficient de sensibilă pentru determinarea cantitativă a medicamentului.

MARZO, A., TREFFNER, E. şi RAPELLI, S., Arzneim. Forsch./Drug Res., **36**, nr. 10, oct. 1986, p. 1440—1441.

M.M.

Determinarea ionselectivă a fosfaţilor. Primele rezultate lasă să se spere o utilizare largă. Analiza fosfaţilor prezintă o mare importanţă în cele mai diferite domenii, începînd de la fosfatarea caroseriilor de automobile, trecînd prin fabricarea detergenţilor şi a îngrăşămintelor şi pînă la biologie şi medicină. Este lesne de înţeles că punerea la punct a unui electrod ionselectiv — asemănător unui electrod de sticlă pentru măsurarea *p*H-lui — ar fi foarte dezirabilă. Însă, încercările de acest gen au eşuat pînă în prezent, electrozii propuşi fiind nesatisfăcători ca stabilitate, reproductibilitate, sensibilitate şi, mai ales, selectivitate. Articolul prezintă rezultatele obţinute cu un electrod fosfato-selectiv avînd ca senzor un strat de Bi acoperit cu unul de $BiPO_4$, ambele straturi fiind depuse electrochimic pe un electrod polizat din sticlă cu cărbune. Reiese că avantajele acestui electrod sînt următoarele: obţinere reproductibilă, potenţiale reproductibile, sensibilitate satisfăcătoare, timp de declanşare redus, stabilitate mare şi posibilitatea efectuării unor măsurători continue. Dezavantajul dispozitivului realizat pînă în prezent îl constituie selectivitatea insuficientă. Cercetările continuă.

GRABNER, E. W., Chem. Ind., nr. 9, sept. 1986, p. 806—808.

A.W.

Determinarea oxizilor de azot din aer cu ajutorul unui electrod selectiv faţă de ionii de azotat. A fost elaborată o nouă metodă analitică, simplă şi rapidă, pentru dozarea cantităţilor mici de oxizi de azot în diferite gaze reziduale. Oxizii de azot se absorb într-o soluţie tampon de 0,02—0,1 M KH_2PO_4 cu un adaos de 1% H_2O_2, fiind oxidaţi pînă la ion azotat. Concentraţia azotaţilor în soluţie se determină cu ajutorul unui aparat Beckmann-801, folosind un electrod saturat cu AgCl, selectiv faţă de ionii azotat. Sensibilitatea metodei este de ordinul 3 p.p.m. în proba de aer analizată.

KOTEK, J. şi PETRAK, P., Chem. Prům, **36(1)**, nr. 3, mart. 1986, p. 147—149.

G.G.

Studiul aditivilor de beton prin metoda analizei gazului degajat (EGA). Autorii au efectuat experienţe privind determinarea termoanalitică a cîtorva aditivi organici de beton. Prin metoda analizei gazului format este posibilă detectarea şi identificarea diverşilor aditivi, chiar după amestecarea lor cu cimentul, respectiv cu betonul. Avantajele metodei constau în aceea că nu ea necesită separări preliminare şi că este rapidă şi ieftină în raport cu performanţele sale.

GÁL, T., LEISZTNER, L., POKOL, GY. şi KISS-ERÖSS, K., Magy. Kém. Folyóirat, **92**, nr. 9, sept. 1986, p. 406—411.

A.W.

Metodă rapidă pentru determinarea potasiului în ape. A fost pusă la punct o nouă metodă semicantitativă rapidă de determinare a potasiului în ape, bazată pe compararea vizuală a intensităţii coloraţiei roşii a produsului uscat, rezultat din reacţia croconatului de sodiu cu sărurile de potasiu din proba cercetată, faţă de intensitatea culorilor de pe o scară etalon. Folosind o metodă grafică, s-au determinat parametrii funcţiei de distribuţie a probabilităţii de determinare a potasiului cu ajutorul croconatului de sodiu. Limita de determinare a potasiului prin metoda elaborată este de 6 mg/l. Eroare relativă standard a metodei este $\leqslant 0{,}51$.

KRAVCENKO, M. S., FUMAROVA, M. S. şi HEIFEŢ, L. I., J. Analit. Him., **41**, nr. 8, aug. 1986, p. 1371—1375.

G.G.

Noi orientări analitice în studiul medicamentelor. În vederea examinării celei mai importante tehnici analitice a medicamentelor se analizează metodele analitice din domeniul chimic şi cel farmaceutic, aplicate în ultimii 18 ani între care: metode spectroscopice: spectroscopia în infraroşu, ultraviolet, vizibil — care furnizează informaţii privind prezenţa grupelor funcţionale specifice în molecula analizată, comparativ cu compuşi analogi; posibilitatea utilizării spectroscopiei de rezonanţă magnetică nucleară; spectrometria de masă — care oferă posibilitatea studierii elementelor prezente în cantitate minimă; spectroscopia de emisie atomică; spectroscopia de fluorescenţă atomică şi de difracţie; metode cromatografice — pentru studierea purităţii unei substanţe chimice; precum şi alte metode analitice utilizate pentru determinarea structurală a unui compus. Pentru perioada 1967—1984 se reprezintă grafic: procentajul de referinţe bibliografice privind metodele spectroscopice şi cromatografice pentru studiul substanţelor chimice, ponderea procentuală a lucrărilor publicate asupra unor metode spectroscopice şi metode cromatografice, şi se prezintă tabelar analiza metodelor aplicate în studiul substanţelor chimice, cu numărul de lucrări publicate în cazul fiecărui tip de metodă.

FRIGERIO, A., MARCHIORO, C., PASTORINO, A., Boll. Chim. Farm. **125**, nr. 5, mai 1986, p. 138—143.

M.M.

CHIMIE ORGANICĂ

Reacţiile acetalilor hidraţilor de carbon. III. *Oxidarea, fotoliza, reacţia cu butil—litiu, rearanjarea oxido-reducătoare, deschiderea ciclului cu reactiv Grignard.* În această a treia parte a seriei de articole autorii demonstrează transformarea oxidativă a acetalilor de hidraţi de carbon. Într-o serie de exemple se prezintă utilitatea practică a unor reacţii ca oxidarea cu ozon, cu permanganat de potasiu, cu trioxid de crom în acid acetic glacial, fotoliza derivaţilor de o-nitrobenzilidenă şi reacţia cu compuşi organometalici.

LIPTÁK, A. şi SZURMAI, Z., Magy. Kém. Lapja, **41**, nr. 9, sept. 1986, p. 355—358.

A.W

Compuşi-coroană lipofili — agenţi de extracţie selectivi pentru ioni de metale; principii de sinteză. I. Eterii-coroană lipofili sînt indicaţi pentru extracţia ionilor de metale: ei sînt solubili în fazele organice şi insolubili în cele apoase. Lipofilicitatea poate fi favorizată prin resturi de hidrocarburi cu catene lungi, prin mărirea conţinutului de carbon al scheletului de coroană şi prin alte variaţii structurale. Comportarea de complexare, şi, astfel, selectivitatea compuşilor-coroană în procesele de extracţie poate fi modificată prin schimbarea diametrului coroanei, natura şi numărul heteroatomilor din inelul de coroană sau în poziţii exterioare ciclului. În afară de aceasta, pentru electroneutralitatea speciilor extrase este necesar să se transfere şi un anion în faza organică. Această problemă poate fi soluţionată cu acizi de eteri-coroană sau cu alţi anioni anorganici sau organici hidrofobi. În articol se descriu numeroase căi de sinteză şi exemple de asemenea eteri-coroană lipofili. O atenţie specială se acordă blocurilor constructive pentru eterii-coroană, care sînt importante în domeniul extracţiei. În modul acesta, trecerea în revistă poate

oferi perspective pentru sinteze similare de noi reactivi pentru extracţia metalelor cu structură coronară.

BEGER, J., GLOE, K., Z. Chem., **26**, nr. 9, sept. 1986, p. 315—325.

A.W.

Sinteze de amide şi amidine prin reacţia dintre acizi carboxilici şi amine în prezenţă de ester trimetilsililic al acidului polifosforic (ESPF). Deşi s-a demonstrat că un număr de heterocompuşi pot fi preparaţi cu uşurinţă din aminoderivaţi adecvaţi şi acizi carboxilici, folosind acid polifosforic, esteri polifosforici, şi ester trimetilsililic al acidului polifosforic (ESPE), se cunoaşte numai puţin cu privire la reacţiile acizilor carboxilici simpli cu amine, care conduc la compuşi aciclici. În articol se prezintă o nouă sinteză a amidelor şi amidinelor printr-o reacţie a unor acizi carboxilici cu amine, în prezenţă de ESPF. Materiile prime pentru sinteze de amidine sînt nitrili, imidaţi, ortoesteri etc., care, în esenţă, sînt derivaţi din acizi carboxilici şi/sau amine. Amidinele simetrice şi nesimetrice au fost sintetizate direct din perechea de reactanţi acid carboxilic — amină, respectiv amidă — amină, în prezenţă de ESPF. Astfel, benzanilida a fost preparată selectiv din acid benzoic şi anilină în prezenţă de ESPF şi anilină, la 100°C. În absenţă de piridină rezultă un amestec de benzanilidă şi N,N'-difenilbenzamidină. La 160°C rezultă exclusiv N,N'-difenilbenzamidină. Amidine simetrice au fost obţinute prin simplă încălzire de acizi carboxilici şi amine aromatice la 160°C cu cantităţi patru molare de ESPF. Amidine nesimetrice au fost obţinute prin reacţiile dintr amine alifatice sau aromatice cu amide N-monosubstituite sau N, N-disubstituite, în aceleaşi condiţii. Deoarece ESPF posedă caracteristicile unui acid Lewis, ca şi cele ale unui agent de deshidratare, se consideră că el este unicul reactant pentru reacţiile de condensare deshidratantă. Se discută mecanismul reacţiei de sinteză.

OGATA, S., MOCHIZUKI, A., KAKIMOTO, M. şi IMAI, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn., **59**, nr. 7, iul. 1986, p. 2171—2177.

E.B.

Sinteza derivaţilor 4-hidrazino-1-oxo-ftalazinici, cu activitate antihipertensivă potenţială. În vederea obţinerii de derivaţi de hidrazină, eficace agenţi antihipertensivi, dar mai puţin toxici, s-au sintetizat 28 noi compuşi de diferite tipuri, pornind de la anhidrida ftalică, care, suspendată în hidrat de hidrazină, timp de cinci ore, conduce la 4-hidroxiftalazin-1-ona; aceasta, în prezenţa oxiclorurii de fosfor, dă 4-clorftalazin-1-ona, care, prin reacţie cu hidrat de hidrazină, permite obţinerea 4-hidrazinftalazin-1-onei. Toţi noii derivaţi s-au obţinut prin fierbere în etanol absolut, timp de 30—60 min, în cantitate echimoleculară de 4-hidrazinftalazin-1-onă(B). Studiul efectuat asupra metabolismului hidralazinei a demonstrat că principala cale de atac, hidroxilarea la C_4 şi acetilarea grupării aminice, este punerea în evidenţă a unei eventuale creşteri a activităţii antihipertensive, o moleculă mult mai activă decît hidralazina obţinîndu-se prin substituţie: 4-hidrazin-1-oxoftalazină (B). De asemenea, s-a constatat că atomul de oxigen se află în poziţia 4, ceea ce pune în evidenţă dificultatea acestui tip de substanţă să furnizeze derivaţi activi lipsiţi de funcţia aminică liberă.

BIZZI, V., MASI, S. şi CORBINI, G., Boll. Chim. Farm., **125**, nr. 5, mai 1986, p. 154—157.

M.M.

Obţinerea monoxidului de carbon din cocs. Monoxidul de carbon de puritate ridicată constituie materia primă în obţinerea multor produse organice — folosite ca atare, sau ca intermediari-(izocianaţi, poliuretani, derivaţi ai acizilor graşi, acrilaţi etc.). Procedeele cunoscute de obţinere a monoxidului de carbon pornesc de la gaze naturale sau de la fracţiuni petroliere. Noul procedeu propus foloseşte ca materie primă cocsul, CO_2 şi O_2. În prima fază, cocsul este gazeificat în prezenţa unui amestec de CO_2 şi O_2, iar în a doua, sînt îndepărtaţi compuşii cu sulf şi dioxidul de carbon. Se apreciază că noul procedeu prezintă avantaje atît în ce priveşte valoarea investiţiei cît şi cheltuielile de operare.

LATH, E. şi HERBERT, P., Hydroc. Process., **65**, nr. 8, aug. 1986, p. 55—56

T.S.

INGINERIE CHIMICĂ

Răcirea materialelor granulate în strat fluidizat. În practica industrială se aplică din ce în ce mai frecvent răcirea materialelor granulate în strat fluidizat. Se expun bazele teoretice ale procesului şi se dau ecuaţiile care permit efectuarea bilanţului termic în aparatele de răcire cu strat fluidizat, luînd în consideraţie parametrii fizici ai materialului (temperatura, capacitatea termică, granulaţia ş.a.). Se dau date experimentale asupra procesului de răcire în strat fluidizat a îngrăşămintelor chimice granulate.

SZÖCS, L. şi WARADZIN, W., Chem. Prům, **36(61)**, nr. 5, mai 1986, p. 228—232.

G.G.

Cristalizare în loc de rectificare. Cristalizarea reprezintă azi un procedeu de separare mult răspîndit şi la fel de important pentru chimie ca şi pentru fabricarea metalelor de suport destinate construirii pe scară largă a circuitelor integrate. Cu toate acestea mai sînt necesare cercetări aprofundate cu privire la o teorie general valabilă a proiectării cristalizoarelor, precum şi la înţelegerea cazurilor specifice unor anumite substanţe. După o expunere a principiilor generale ale cristalizării, articolul discută procedeele şi aparatele folosite în cadrul celor trei metode de cristalizare (prin răcire, prin evaporare — de obicei sub vid — şi prin dislocare), cît şi probleme legate de modelarea şi proiectarea cristalizoarelor.

KIND, M., Chem. ind., nr. 9, sept. 1986, p. 798—801.

A.W.

Stadiul extracţiei continue a substanţelor solide cu gaze supracritice. Pînă în prezent, extracţia substanţelor solide cu gaze supracritice a fost utilizată în cea mai mare parte în instalaţii mai mici pentru a obţine ingrediente relativ costisitoare. Acest procedeu s-a impus datorită cunoscutelor lui avantaje faţă de procedeele tradiţionale de extracţie cu solvenţi. Extracţia cu gaze a produselor de masă — de exemplu, îndepărtarea uleiului din seminţe — pare dimpotrivă neeconomică, datorită procesului discontinuu costisitor, legat de presiunile ridicate. Între timp, au devenit cunoscute unele perfecţionări aparative privind efectuarea extracţiei continue a substanţelor solide. Din acest considerent, este indicată oferirea unei priviri de ansamblu asupra diverselor sisteme de transport de materiale prin recipiente aflate sub presiuni diferite. În acelaşi timp, se studiază posibilitatea de aplicare a acestor sisteme la extracţie sub presiuni ridicate. În afară de aparatură, o importanţă deosebită trebuie acordată şi comportării la presiune a substanţelor solide respective.

EGGERS, R., HAGEN, R. şi SIEVERS, U., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **88**, nr. 9, sept. 1986, p. 344—351.

A.W.

Cu privire la modelarea procesului de floculare din punct de vedere fizic. III. Cu privire la corelaţia dintre mărimea fulgilor şi porozitatea fulgilor. Flocularea unor particule foarte mici are rol important la separarea solid—lichid. Debitul unui aparat de separare şi eficienţa separării de faze depind în mare măsură de proprietăţile agregatelor de particule formate. Forţele de aderenţă sînt determinante pentru tăria legăturilor în fulgi şi deci pentru repartiţia după mărime a fulgilor, în cazul curgerii turbulente. Viteza de coborîre a fulgilor este determinată atît de mărimea, cît şi de densitatea acestora, între aceşti doi parametri existînd o legătură funcţională. Porozitatea fulgilor, stabilită din densitate, este în mare măsură determinantă pentru rezistenţa fulgilor şi volumul sedimentului după depunere. Pe baza unor consideraţii teoretice a fost stabilită o relaţie între mărimea fulgilor şi porozitatea acestora. Verificarea experimentală a fost făcută prin măsurători efectuate cu fracţiuni înguste de particule sferice din sticlă alcalină şi suspensii de particule de cuarţ, agentul de floculare fiind două poliacrilamide parţial hidrolizate, cu masă moleculară $2{,}3 \cdot 10^6$, respectiv $6 \cdot 10^6$ g/mol. Reactorul de floculare a fost un dispozitiv de tip Couette, dezvoltat de unul din autori (Ivanouskas). Determinarea mărimii fulgilor a fost efectuată prin microfotografie, pe probe în repaus în afara reactorului de floculare.

Determinarea porozității fulgilor s-a făcut prin calcul, din mărimea și viteza de coborîre a unui fulg. Mărimea maximă a fulgilor este influențată de concentrația în polimer, de masa moleculară a polimerului și de mărimea particulelor primare. Rezultatele experimentale au arătat că atît pentru particulele sferice de sticlă, cît și pentru particulele de cuarț, de formă neregulată, care au fost floculate cu poliacrilamidă anionică, în soluții apoase de electrolit, este posibilă calcularea porozității fulgilor din valorile corespunzătoare pentru mărimea maximă a fulgilor, cu ajutorul unei relații pentru mărimea fulgilor — porozitatea fulgilor.

DOMASCH, K., MÜHLE, K. și IVANOUSKAS, A., Chem. Tech., **38**, nr. 8, aug. 1986, p. 384—387.

E.B.

Influența proprietăților lichidelor asupra reținerii unui gaz în coloane cu bule. Studiul se referă la reținerea (hold-up-ul) unui gaz de către lichide pure și amestecuri binare de lichide avînd un domeniu larg de proprietăți fizice (densitate, vîscozitate, tensiune superficială), într-o coloană cu bule, gazată cu aer. Proprietățile lichidelor au fost variate prin schimbări de temperatură. Pentru dezvoltarea unor corelații noi, au fost stabilite și testate o serie de relații cu doi parametri și au fost aflați exponenții și prefactorul. S-a constatat că aceste relații sînt suficiente pentru redarea datelor experimentale, peste un domeniu larg de proprietăți ale lichidelor, cu exactitate suficientă pentru scopuri inginerești. Numai sistemul clasic apă—aer este descris în mod insuficient, pentru acest sistem fiind adecvată o relație de tip Hughmark. În cazul unor amestecuri organice binare și a diferitelor amestecuri alcool—apă, hold-up-ul dependent de concentrație poate fi stabilit din date standard de tensiune suficientă și de viscozitate.

CARL, P. S., WINKLER, K. și IVANOUSKAS, A., Chem. Teh. (Leipzig), **38**, nr. 8, aug. 1986, p. 383—384.

E.B.

Metode de calculare pentru uscătoare convective. La Institutul de stat de cercetări pentru construcția de mașini Praha (R.S.C.) a fost elaborată o metodă de descriere deterministică pentru uscătoare convective simple, într-o singură treaptă. Modelul pornește de la premisa că materialul uscat formează un sistem de capilare străbătut de mediul de uscare. El constă din relații pentru viteza de uscare, entalpia materialului, entalpia totală și din relația pentru continuitate, apoi din relații pentru pierderea de presiune și umiditatea materialului. Integrarea sistemului de relații diferențiale se efectuează după un procedeu de diferențe, cu etape de loc și timp, cît și iterarea fiecărei etape în vederea luării în considerație a modificării proprietăților fizico-chimice. Caracterul metodei propuse este destul de universal, permițîndu-se calcularea desfășurării procesului de uscare a unui material granulat în pat fix, în strat fluidizat, cît și în strat vibrator cu jet, la uscătoare cu flux, la plăci atinse de flux în paralel, cît și la diverse alte cazuri speciale ale sistemului nor de particule — gaz.

VIKTORIN, Z. și HAUŠKA, K., Chem. Tech. (Leipzig), **38**, nr. 9, sept. 1986, p. 381—383.

E.B.

Stabilitatea reactorului și conducerea sigură a reacțiilor. Probleme ale stabilității reactorului și conducerii sigure a reacțiilor au fost prelucrate atît în domeniul tehnologiei chimice a reacțiilor, cît și în domeniul tehnicii securității, pentru ambele domenii mergîndu-se, însă, pe căi diferite. Stabilitatea și conducerea sigură a reacțiilor în practică nu sînt totdeauna noțiuni sinonime. Astfel, o reglare adecvată poate permite o funcționare sigură la un punct cu funcționare nesigură, în timp ce o stabilitate chiar globală nu exclude în mod necesar o ambalare a reacției. Acest din urmă caz se întîmplă la reacții puternic exoterme, cu pregnantă sensibilitate parametrică, cînd schimbări ale condițiilor de funcționare acționează cu mare intensitate asupra eliberării de căldură. Pe de altă parte, evaluarea și interpretarea măsurătorilor de tehnica securității se bazează pe teoria, puternic idealizată, a exploziei prin căldură, din care cauză, cu datele obținute, nu se pot rezolva totdeauna complet probleme ale conducerii sigure a reacțiilor. Pentru delimitarea conceptelor, mai întîi sînt explicate noțiunile de „stabilitate" și „sensibilitate parametrică", luîndu-se drept exemplu reactoare cu agitare și reactoare tubulare, în care are loc o reacție puternic exotermă. Teoria exploziei prin căldură a lui Semenov este prezentată ca un caz special pentru reacții discontinue de ordinul zero. După aceea sînt analizate cîteva probleme întîlnite la conducerea reacțiilor în reactoare cu funcționare discontinuă, semidiscontinuă și reactoare tubulare. Aceste probleme se bazează pe eliberarea necontrolată de căldură în timpul reacției, îndepărtarea căldurii fiind limitată.

EIGENBERGER, G. și SCHULER, H., Chem. Ing. Tech., **58**, nr. 8, aug. 1986, p. 655—665.

E.B.

Obiective și metode ale tehnologiei electrochimice a procedeelor și reacțiilor. Ingineria electrochimică, adică tehnologia electrochimică a reacțiilor și procedeelor, este o disciplină inginerească cu caracter predominant interdisciplinar. Ea nu se bazează numai pe legile fundamentale ale electrochimiei, ci și pe cunoștințe ale chimiei generale, electrotehnicii, științelor materialelor, cît și ale tehnologiei reacțiilor și tehnologiei proceselor termice. Prima parte a articolului este concentrată asupra fenomenelor fundamentale și operațiilor fundamentale ale tehnologiei electrochimice a procedeelor și reacțiilor: tensiunea în celule, electrocinetica, supratensiunea, electrocataliza, transferul de masă și randamentul spațiu—timp în electrolizoare, conducția curentului, geometria celulelor și pierderea de tensiune ohmică, corelațiile tensiunea în celulă/densitatea curentului și optimizarea costurilor. În partea a doua a articolului sînt analizate cîteva exemple de procese: noi tehnologii de fabricație la electroliza clorurilor alcaline și a apei, electrozi tridimensionali pentru tratarea apelor reziduale, procedeul Monsato pentru obținerea adiponitrilului, prepararea gazului de combustie pentru celule cu combustibil hidrogen/oxigen.

WENDT, H., Chem. Ing. Tech., **58**, nr. 8, aug. 1986, p. 644—654.

E.B.

Comportarea converitzoarelor catalitice pentru gaze reziduale în lumina ingineriei de reacție. Comportarea reactoarelor chimice este determinată de cinetica reacțiilor participante cît și de procesele de transfer de masă și de căldură. Cunoștințele actuale asupra proceselor parțiale care se produc în converzizoare nu sînt, însă, suficiente pentru înțelegerea și prevederea comportării integrale a convertizoarelor în cazurile interesante. Greutățile întîmpinate provin mai ales din cauza condițiilor variate de funcționare a convertizorului, multitudinii de componente în concentrații reduse și dezactivării relativ rapide, de neevitat, a catalizatorului. De aceea, dezvoltarea convertizoarelor pentru gaze reziduale depinde în mod deosebit de cercetări integrale. În articol se discută, pe bază de exemple ilustrative, comportarea integrală a convertizoarelor pentru gaze reziduale. Ca aspecte ale acestei probleme au fost abordate: îmbătrînirea catalizatorilor introduși, procesul de încălzire a convertizorului, stările multiple de funcționare, comportarea convertizorului la tranziții pe catalizator, oscilațiile concentrațiilor componentelor pe catalizator și funcționarea periodică a reactorului. În special comportarea la îmbătrînire a catalizatorilor are rol determinant la evaluarea convertizoarelor. Critice sînt aici temperaturi peste 800°C și așa-numitele otrăviri cauzate de compuși cu plumb, fosfor și sulf.

HOFFMANN, U. și LÖWE. A., Chem. Ing. Tech., **58**, nr. 10, oct. 1986, p. 777—785.

E.B.

INDUSTRIE ANORGANICĂ. ÎNGRĂȘĂMINTE

Cu privire la transformarea unor materii prime primare și secundare în produse cu conținut de zeoliți. III. *Cu privire la influența forțelor mecanice asupra transformării unor materii prime cu conținut de metacaolin în produse cu conținut de zeolit A.* Este descrisă influența unor forțe mecanice asupra formării de zeolit din metacaolin și dintr-o cenușă de cărbune brun folosind soluție de hidroxid de sodiu sau soluție-mamă de la sinteza zeolitului A, ca sursă de Na_2O. Probele de metacaolin folosite au fost preparate

prin tratarea termică, la 800°C, a unui caolin. Forţele mecanice diferite au fost realizate prin turaţii diferite ale unor agitatoare şi prin cantităţi diferite de bile, la o turaţie constantă a agitatorului. S-a observat că la creşterea forţelor mecanice, perioadele de inducţie se micşorează şi vitezele de formare a zeolitului cresc. În cazul alimentării în domeniul-limită de sinteză a zeolitului A, forţele mecanice sînt determinante pentru sensul sintezei zeolitului. Astfel, la o alcalinitate redusă, ($H_2O/Na_2O = 50$), la solicitare mecanică redusă, rezultă zeolit P, iar la solicitare mecanică ridicată, se formează zeolit A; la aceeaşi solicitare mecanică, formarea zeolitului începe mai repede la o alcalinitate mai mare decît la o alcalinitate mai mică, la o alcalinitate mai ridicată realizîndu-se şi un conţinut mai ridicat în zeolit A, ceea ce înseamnă şi că alcalinitatea influenţează sensul reacţiei. Se conclude că influenţa forţelor mecanice nu se limitează numai la accelerarea reacţiei, ci că şi, în funcţie de celelalte condiţii de reacţie, conţinutul de zeolit A în produsul final precum şi compoziţia fazică a produselor sînt influenţaţi.

BERGK, K. H., PORSCH, M. şi WOLF, F., Chem. Tech. (Leipzig), 38, nr. 9, sept. 1986, p. 388—391.

E.B.

Reducerea baritinei cu cocs. S-a cercetat influenţa impurităţilor prezente în concentratul de baritină ($BaSO_4$) asupra calităţii BaS topite, obţinute prin reducerea materiei prime cu cocs, în procesul de fabricare a pigmenţilor albi pe bază de bariu (litopon şi alb-fix). Au fost stabilite experimental dependenţele liniare care există între conţinutul de impurităţi (SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3) din materia primă şi gradul de impurificare a produsului final.

ŠTEPANEK, L., Chem. Prům, 36(61), nr. 5, mai 1986, p. 240—243.

G.G.

Procesul de aliere a electrocorindonului cu oxid de magneziu. În prezent, în practica industrială se utilizează cîteva sortimente de electrocorindon aliat cu diferite elemente (Cr, Ti, Zr), care prezintă o duritate crescută şi proprietăţi tehnice superioare. S-a cercetat un nou tip de electrocorindon aliat, bazat pe sistemul Al_2O_3—MgO. S-a stabilit că la temperaturi de 2 000—2 100°C se formează compusul $MgAl_2O_4$, în care Al_2O_3 este solubil. S-a trasat diagrama de echilibru a sistemului $MgAl_2O_4$—Al_2O_3. S-a stabilit că electrocorindonul magnezial, avînd un conţinut de circa 0,5% MgO, prezintă caracteristici superioare faţă de cele ale electrocorindonului nealiat.

ZOBOV, A. S., OSTROGORSKI, A. V., KUZNEŢOV, I. S. şi FOTIEV, A. A., J. Pricl. Him., 59, nr. 8, aug. 1986, p. 1752—1755.

G.G.

Solubilitatea în sistemul CaO-P_2O_4—H_2O la temperaturi ridicate în domeniul de formare a fosfaţilor condensaţi. În legătură cu elaborarea noilor procedee de producere a superfosfaţilor concentraţi, care conţin compuşi condensaţi ai fosforului, a apărut necesitatea cercetării sistemului CaO—P_2O_5—H_2O la temperaturi şi presiuni ridicate. Cercetarea experimentală a sistemului arătat la 250°C a pus în evidenţă existenţa următorilor compuşi: $CaHPO_4$, $Ca(H_2PO_4)_2$, $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ şi $Ca_2H_2P_2O_7$. Au fost stabilite compoziţiile soluţiilor din sistemul CaO—P_2O_5—H_2O la diferite raporturi CaO/P_2O_5, în domeniul temperaturilor între 30 şi 250°C şi au fost trasate diagramele de cristalizare corespunzătoare.

ERAIZER, L. N., KAGANSKI, I. M. şi ZAVERTEAEVA, T. I., Izv. Akad. Nauk, S.S.S.R., Neorg. Materiali, 22, nr. 8, aug. 1986, p. 1359—1363.

G.G.

Influenţa dioxidului de siliciu asupra procesului de obţinere a fosfaţilor topiţi de calciu şi magneziu prin procedeul electrotermic. În legătură cu creşterea deficitului de acid sulfuric, se pune problema elaborării şi aplicării industriale cît mai rapide a unor noi procedee de producere a îngrăşămintelor fosfatice, fără folosirea de H_2SO_4. Unul dintre procedeele de fabricare a fosfaţilor fără H_2SO_4, concomitent cu utilizarea unor materii prime fosfatice de calitate inferioară, constă în topirea electrotermică a materiilor prime fosfatice cu silicaţi de magneziu, urmată de răcirea bruscă a topiturii. Componentele principale ale şarjei electrotermice sînt: P_2O_5, CaO, MgO, SiO_2. S-a cercetat sistemul MgO-SiO_2-apatită, la temperatura de 1 400°C, şi s-au trasat diagramele care arată solubilitatea în acid citric a P_2O_5 conţinut în îngrăşăminte, în funcţie de conţinutul de SiO_2 al produsului finit.

DERBUNOVICI, N. N., PODHALIUZIN, V. S., AŞPATOV, S. S. şi ŞIPOVSKOV, V. S., J. Pricl. Him., 59, nr. 8, aug. 1986, p. 1670—1675.

G.G.

MEDICAMENTE

Locul testelor de dizolvare în condiţionarea şi controlul formelor galenice solide. Testele de dizolvare, în vitro, pentru formele farmaceutice au fost propuse ca un index al bidisponibilităţii in vivo în vederea posibilităţii de modificare a absorbţiei principiului activ. Determinarea in vitro constă în stabilirea vitezei cu care principiul activ conţinut în forma medicamentoasă se dizolvă în mediul dat, putînd creşte şi putînd fi asociată cu o mare solubilitate în toate mediile, caz ideal, în special dacă respectivul principiu activ poate fi observat printr-un mecanism de transport pasiv în funcţie de concentraţia în mediul care trece prin membrane. În realitate, adesea, principiul activ nu prezintă o substituţie şi o viteză de dizolvare crescute decît la un anumit *p*H, corespunzător unui nivel bine precizat. Dacă viteza de absorbţie este egală sau superioară vitezei de dizolvare (în cazul unei solubilităţi inferioare a 0,3%) aceasta din urmă va fi etapa limitantă a căii de absorbţie a principiului activ. Dacă viteza de absorbţie este inferioară vitezei de dizolvare, ultima va fi întotdeauna astfel de crescută încît să permită principiului activ să fie absorbit, ceea ce va determina cercetarea stabilirii unui excipient capabil să modifice permeabilitatea prin membrane. Această valoare a vitezei de dizolvare va trebui să fie însă însoţită de alţi parametrii, cum ar fi dimensiunea moleculei, *p*Ka etc. Din punctul de vedere al industriei de medicamente, testarea limitelor de dizolvare va consta în controlul fabricaţiei pentru a asigura eliberarea în bune condiţii a principiului activ şi pentru asigurarea calităţii produsului se vor fixa anumite norme. Se precizează în ce scop se va efectua testul de dizolvare a principiului activ: studiul cineticii de eliberare (de ordin 0, de ordin 1, t . . .); prevederea condiţiilor de eliberare in vivo; prevederea condiţiilor de eliberare in vivo şi de absorbţie; controlul fabricaţiei şi reproductibilităţii; studiul comparativ a mai multor forme farmaceutice; tipul de aparatură. Se precizează: condiţii operaţionale, utilizarea rezultatelor obţinute in vitro; simularea şi corelarea in vitro/in vivo.

AIACHE, J. M., AIACHE, S., RENOUX, R., TURLIER, M., Boll. Chem. Farm., 125, nr. 5, mai 1986, p. 130—137.

M.M.

Validarea unui proces de degermnare la căldură uscată : verificarea depirogenării. Prin determinări experimentale, s-a studiat posibilitatea de precizare a duratelor şi temperaturilor necesare pentru obţinerea depirogenării formelor farmaceutice. Pentru aceasta s-a contaminat o serie de probe cu endotoxină, în diluţie succesivă, şi s-a urmărit acţiunea tratamentului termic, în diverse condiţii, asupra diferitelor nivele de endotoxină bacteriană. Prin testul LAL (lizat de amebocite de Limulus), efectuat în condiţii aseptice şi cu materiale apirogene, s-a verificat apirogenitatea, atît a probelor cît şi a reacţiilor utilizate, comparativ cu o soluţie de endotoxină standard. Sensibilitatea lizatelor s-a exprimat tabelar, logaritmic, deviaţia standard calculîndu-se matematic. Condiţiile definitive ale tratamentului termic, adică: temperatura în °C, durată de tratament, în min; concentraţia de endotoxină, în ng/pe flacon, s-au exprimat tabelar. Concentraţia de endotoxină prezentă în patru grupe de flacoane se poate calcula potrivit relaţiei $X = \rho \lambda \frac{f}{\Sigma e}$, în care X reprezintă concentraţia de endotoxină, în ng/flacon; q = factorul de corelaţie al probei, numărul de ml de apă tridistilată necesar pentru a obţine soluţia iniţială de 1 ng/ml; λ = sensibilitatea interpretată prin testul LAL > 0,025 mg/ml; f = numărul de puncte de echivalenţă repetate; Σe = suma factorilor de diluţie a punctelor de echivalenţă. Din determinările efectuate

s-a constatat că în special timpul de tratament al probelor, de 35 min, a evidenţiat o distrugere sigură, superioară a 10^{-3} ng de endotoxină bacteriană.

CRAVERI, A. şi TAGLIAPIETRA, L., Boll. Chim. Farm., **125**, nr. 5, mai 1986, p. 144—153.

M.M.

PETROL. PETROCHIMIE

Entalpia de vaporizare a unor fracţiuni înguste de distilate şi produse de cracare ale ţiţeiurilor. Pe baza unor cercetări experimentale vaste, efectuate pe fracţiuni înguste de distilate petroliere şi produse de cracare bogate în hidrocarburi aromatice, provenite de la o prelucrare aprofundată a ţiţeiurilor, au fost verificate şi optimizate procedeele de calculare a entilpiei de vaporizare a fracţiunilor. Au fost folosite valorile obţinute la măsurarea presiunii de vapori, în domeniul 5—127 kPa, a masei moleculare medii, a indicelui de refracţie şi a densităţii la 20°C. S-au obţinut date de la circa 250 fracţiuni cu domeniul de fierbere 1—10 K, din domeniul total de fierbere 80—450°C, la 101,325 kPa, a ţiţeiului. Ele au fost obţinute de la patru ţiţeiuri, distilate în vid, benzină de cracare şi uleiuri cu un conţinut de hidrocarburi aromatice pînă peste 80% masice. Entalpia de vaporizare a fracţiunilor a fost calculată după Clausius-Clapayron, din constantele Antoine. Datele rezultate au fost folosite pentru verificarea şi optimizarea unor corelaţii, care, după optimizare, descriu entalpia de vaporizare a fracţiunilor, în domeniul cercetat, şi a unor hidrocarburi pure, la temperatura normală de fierbere, cu o eroare medie de 0,8—1,2%.

HESSELBARTH, M., REPS, K.—H. şi SCHUHMANN, G., Chem. Tech. (Leipzig), **38**, nr. 9, sept. 1986, p. 397—339.

E.B.

Utilizarea hidrocarburilor din fracţiunea C_5 de la cracare. Fracţiunea C_5 de la procesele de cracare cu abur a petrolului conţine drept componente principale diverse olefine şi diolefine reactive. În articol, sînt prezentate posibilităţile de utilizare chimică a acestor componenţi, prin izolare urmată de reacţii individuale, sau prin folosirea integrală a fracţiunii C_5, în concordanţă cu reacţiile grupelor de olefine C_5. În scopul utilizării intensive a hidrocarburilor olefinice, din fracţiunea C_5 pot fi separaţi componenţii majoritari: izoprenul, 1, 3-pentadiena, ciclopentadiena şi/sau (prin hidrogenarea selectivă a ciclopentadienei) ciclopentena şi un amestec de *n*-pentene, metilbutene, *n*-pentan şi izopentan. Pentru prelucrarea întregii fracţiuni C_5 se prevede, într-o primă treaptă, hidrogenarea selectivă a dienelor (izopren, piperilenă şi, eventual, ciclopentadienă), din amestecul rezultat consumarea 2-metilbutenelor în reacţie catalitică cu metanolul în vederea obţinerii metil-*terţ*amileterului şi oxidarea catalitică a amestecului de *n*- şi ciclo-pentene la anhidridă maleică şi ftalică.

GRIESBAUM, K. şi HÖNIKE. P., Erdöl Erdgas Kohle, **102**, nr. 7/8, iul/aug. 1986, p. 366—368.

T.S.

PROTECŢIA MUNCII

Detoxificarea chimică în laborator a cancerigenelor importante. Diverse clase de substanţe chimice pot induce cancer în animale şi oameni. Se dă o trecere în revistă a detoxificării în laborator a unor tipuri de cancerigene chimice şi a principiilor de bază implicate în securitatea muncii în laborator. Nu există tehnici generale pentru decontaminarea unor asemenea substanţe. În articol se descriu metode eficiente pentru distrugerea aflatoxinelor, aminelor aromatice, cloreterilor, hidrazinelor, N-nitrozaminelor şi -amidelor hidrocarburilor aromatice policiclice şi a unor substanţe individuale (de exemplu, iperite, nitro derivaţi selecţionaţi, azide, triazine, dioxine şi captană, mercapto-purine, tioguanină) din deşeurile de laborator. Se relevă în special metodele preferate de Agenţia internaţională pentru cercetări privind cancerul (Lyon). Tehnicile destructive pentru cancerigenele chimice trebuie să fie eficiente, complete, ireversibile, rapide, reproductibile, uşor executabile, iar produsul detoxificării trebuie să fie lipsit de activitate mutagenică şi/sau cancerigenă.

MARTINETZ, D., Z. Chem., **26**, nr. 9, sept. 1986 p. 309—315.

A.W.

DIVERSE

Metode de testare a recipientelor din materiale plastice pentru industria chimică. Recipientele pentru stocare şi funcţionare din materiale plastice sînt folosite în măsură crescîndă în industria chimică, datorită stabilităţii lor excelente faţă de acizi şi baze. Se deosebesc recipiente din termoplaste pure, ca exemplu, policlorura de vinil, polietilenă, polipropenă, şi cele din răşini poliesterice nesaturate întărite cu fibre, cu sau fără căptuşeală termoplastică. O calitate bună şi constantă a materialelor din care sînt confecţionate recipientele este o premisă pentru proiectarea de către inginer şi o funcţionare sigură în practică. Pentru recipiente noi, există diferite note tehnice, directive şi standarde care indică măsurile ce trebuie luate pentru asigurarea calităţii materialelor. Deoarece, însă, multe recipiente astăzi în funcţiune au fost confecţionate atunci cînd nu existau suficiente indicaţii pentru asigurarea calităţii, iar pe de altă parte, prin solicitări chimice îndelungate, a intervenit o diminuare a calităţii materialelor, pentru recipiente folosite timp îndelungat sînt necesare teste care să confirme adecvarea lor pentru folosire ulterioară. La recipientele din materiale termoplastice, determinările de mase moleculare pot da indicaţii cu privire la starea materialului. De asemenea, se pot obţine indicaţii asupra rezistenţei termoplastelor prin testări de timp-tracţiune pe probe mici luate din peretele recipientului. La recipientele din materiale plastice întărite cu fibre, se efectuează mai întîi o analiză pentru încărcare. Urmează un calcul al rezistenţei cu valori minime stabilite statistic. La nevoie, se mai efectuează măsurători de întindere. În final se mai pot aplica testările obişnuite pentru rezistenţă, pe o porţiune tăiată din peretele recipientului. Pentru evaluarea rezistenţei chimice peretelui faţă de materialul din interiorul recipientului se poate proceda de asemenea în etape, ca la evaluarea proprietăţilor mecanice. Un procedeu adecvat aici s-a dovedit microanaliza cu fascicul de electroni. Acest procedeu permite identificarea, după elementele caracteristice, a materialului depozitat, care a difuzat în secţiunea peretelui recipientului.

HESSEL, J., Chem. Ing. Tech., **59**, nr. 10, oct. 1986, p. 773—776.

E.B.

Executarea şi întreţinerea unor instalaţii de inginerie chimică din punctul de vedere al operatorului. Întreţinerea unor instalaţii chimice necesită mijloace financiare apreciabile. Pe baza unor caracteristici de întreţinere s-a putut constata că nu instalaţiile chimice în sine sînt deosebit de costisitoare, ci că volumul mare al instalaţiilor conduce la cifrele mari. O multitudine de agregate puternic solicitate, cu lungi durate de funcţionare, necesită măsuri continue de întreţinere. Ca urmare, trebuie epuizate toate posibilităţile de micşorare a cheltuielilor. Cel care se ocupă cu întreţinerea unei instalaţii din industria chimică poate să se mişte în limite destul de restrînse deoarece: instalaţia trebuie să fie pregătită pentru o producţie continuă; instalaţia nu poate fi modificată în interval scurt; instalaţia trebuie să fie întreţinută cu un buget stabilit în prealabil. O premisă pentru realizarea acestor cerinţe trebuie să fie, deci, o colaborare între fabricantul şi întreţinătorul instalaţiei, tendinţele comune trebuind să fie îndreptate spre un agregat lipsit de greşeli. Între fabricantul şi întreţinătorul unui agregat din industria chimică există posibilităţi de contacte atît în faza de creare cît şi în faza de folosire a agregatului. În faza de creare a agregatului, întreţinătorul trebuie să indice şi să impună cerinţele lui. În faza de folosire a agregatului, punctele de reper pentru o colaborare fructuoasă sînt următoarele: rolul fabricantului ca furnizor al unor părţi de înlocuire, dar şi ca întreţinător; rolul întreţinătorului ca specialist versat şi ca informator în procesul de producţie.

HEDDEN, H., Chem. Ing. Tech., **58**, nr. 10, oct. 1986, p. 794—799.

E.B.

Ambalarea aseptică a alimentelor — bazele şi stadiul tehnicii. Ambalarea aseptică reprezintă un exemplu cum o nouă tehnică de prelucrare conduce la o nouă grupă de produse — la alimente ambalate aseptic. În sens mai limitat, prin ambalare aseptică, un produs sterilizat în prealabil şi steril este trecut în condiţii sterile în ambalaje sterile, care se închid în condiţii sterile. Se deosebesc două domenii diferite de ambalare sterilă: ambalarea de produse presterilizate şi sterile şi ambalarea de produse nesterile, pentru împiedicarea unei infecţii cu germeni străini. În caz ideal, omorîrea microorganismelor (germeni vegetativi şi spori), de un anumit tip, care aderă pe suprafeţe solide, printr-un factor cu acţiune letală, se desfăşoară după o lege de timp logaritmică, generală, valabilă şi pentru distrugerea microorganismelor care dispersează în fază apoasă sau într-un aliment. Pentru ambalarea aseptică a unui produs trebuie coordonaţi următorii patru factori: materialul pentru ambalaj, procesul de sterilizare pentru suprafaţa materialului de ambalare, maşina pentru ambalare şi cîmpul înconjurător pentru operare. Dintre aceşti factori, cea mai mare importanţă are procesul de sterilizare. Pentru acest proces se pot aplica procedee fizice cît şi procedee chimice. Ca procedee fizice aplicabile se menţionează procedeele termice (cu abur saturat, cu abur supraîncălzit, cu aer fierbinte, cu amestecuri formate din aer fierbinte şi abur) şi procedeele cu iradiaţii (radiaţii UV la lungime de undă 254 nm şi radiaţii ionizante). Dintre procedeele chimice s-au impus numai tratamentul cu peroxid de hidrogen şi în măsură mai redusă, tratamentul cu acid peracetic. Reducerea necesară a germenilor la sterilizare depinde de tipul produsului, durabilitatea acestuia şi temperatura de depozitare. Ca rată de nesterilitate sau de erori este desemnat numărul de ambalaje nesterile sau cu erori, raportat la numărul total de ambalaje dintr-o şarjă. Lucrul corect, adică lipsit de erori, al unui sistem de ambalare aseptică nu necesită numai un procedeu adecvat de sterilizare cu reducere mare a germenilor, ci trebuie evitată orice eroare la închiderea ambalajului, care ar duce la nesterilitate, trebuie respectat un tratament termic suficient la presterilizări, trebuie evitate recontaminări etc.

REUTER, H., Chem. Ing. Tech., **58**, nr. 10, oct. 1986, p. 785—793.

E.B.

Îndepărtarea aflatoxinei din alimente şi furaje — O trecere în revistă şi prezentarea unui nou procedeu. Micotoxinele, în special aflatoxinele, constituie într-o măsură crescîndă o problemă a produselor alimentare şi furajere. Pînă în prezent nu s-a reuşit stăvilirea răspîndirii lor. Există o serie de factori legaţi de mediul ambiant, care favorizează formarea de aflatoxine. În primul rînd sînt de menţionat temperaturile şi umidităţile ridicate ale aerului. Metode de dezintoxicare sînt: 1. Procedee fizice, ca separarea mecanică, iradierea, uscarea, extracţia etc. 2. Procedee chimice cu utilizarea de alcalii sau acizi. Un procedeu reuşit urmează să distrugă aflatoxina, să îngreuneze recontaminarea şi să facă ciuperca inofensivă. Au fost efectuate experienţe cu descărcări de condensatori la tensiune ridicată în vederea soluţionării problemei. Rezultatele obţinute într-o instalaţie-pilot arată că această metodă chimică constituie o soluţie. Procedeul se pretează atît pentru capacităţile mari, cît şi pentru cele mici. Concepţia de instalaţie prezentată este analizată în lumina costurilor de investiţie şi de exploatare.

MÜNCH, E. W. şi STEIN, W., Fette Seifen Anstrichmittel, **88**, nr. 9, sept. 1986, p. 367—371.

A.W.

Cataliză cu transfer de faze în chimia substanţelor odorante. Cataliza cu transfer de faze (metoda PTC) se bazează pe strămutarea unor tipuri de reacţie din faza omogenă într-un sistem cu două faze. Ea îşi poate găsi utilizare în chimia substanţelor odorante, la reacţii ca oxidarea, reducerea, nitrilarea, izomerizarea, formarea de acetali, în special alchilarea în O şi C. O serie de exemple arată modul cum tehnica PTC simplifică prepararea unor substanţe odorante cunoscute sau face chiar posibil accesul la noi clase de asemenea substanţe.

GEBAUER, H., Seifen-Öle Fette-Wachse, **112**, *(59)*, nr. 15, 26 sept. 1986, p. 513—516.

A.W.

Identificarea lignosulfaţilor monodispersaţi. S-a demostrat că lignosulfaţii, descrişi anterior ca grupe de compuşi numiţi „hemilignice" ($\overline{M} \approx 2000$), sînt un amestec complex de unităţi monomerice C_9 de acizi sulfonici. Deoarece aceşti compuşi se dizolvă rapid numai în timpul primelor etape de delignificare a coniferelor (peste 30% din lignină este eliminată), s-a ajuns la concluzia că sînt selectiv eliminaţi din peretele secundar şi nu din lamela centrală. Acest rezultat furnizează un suport chimic numai în ipoteza că există diferenţe morfologice în structura ligninei. S-a propus un mecanism prin care generarea monolignolilor şi a derivaţilor lor sulfonaţi poate apare mai degrabă printr-o rupere a legăturii α-O-aril decît a unei legături α-O-aril, cum s-a sugerat în prealabil.

BIALSKI, A. M. şi LUTHE, C. E., Can. J. Chem., **64**, nr. 7, iul. 1986, p. 1336—1344.

T.S.

Detectori pentru scăpările de gaze. Detectorul pentru scăpările de gaze combustibile este un aparat echipat cu un senzor al atmosferei înconjurătoare. Aparatul emite un semnal cînd senzorul sesizează prezenţa gazelor combustibile. Semnalul, amplificat corespunzător poate fi folosit în diverse scopuri. Variaţia curentului electric la detector, a temperaturii şi umidităţii aerului pot influenţa răspunsul aparatului. Aparatul trebuie să aibă o sensibilitate adecvată pentru diverse tipuri de gaz, siguranţă şi fiabilitate. Factori importanţi în funcţionare sînt calibrarea corectă la producător şi instalarea şi poziţionarea corectă la utilizator. Pentru mai multe modele comerciale de detectori, se analizează caracteristicile constructive, rezultatele în probe de sensibilitate cu metan, butan şi oxid de carbon şi comportarea în prezenţa atmosferei inflamabile.

RAIMONDINI, G. şi REZZONICO, G., Riv. dei Comb., **40**, nr. 6, iun. 1986, p. 157—169.

T.S.

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

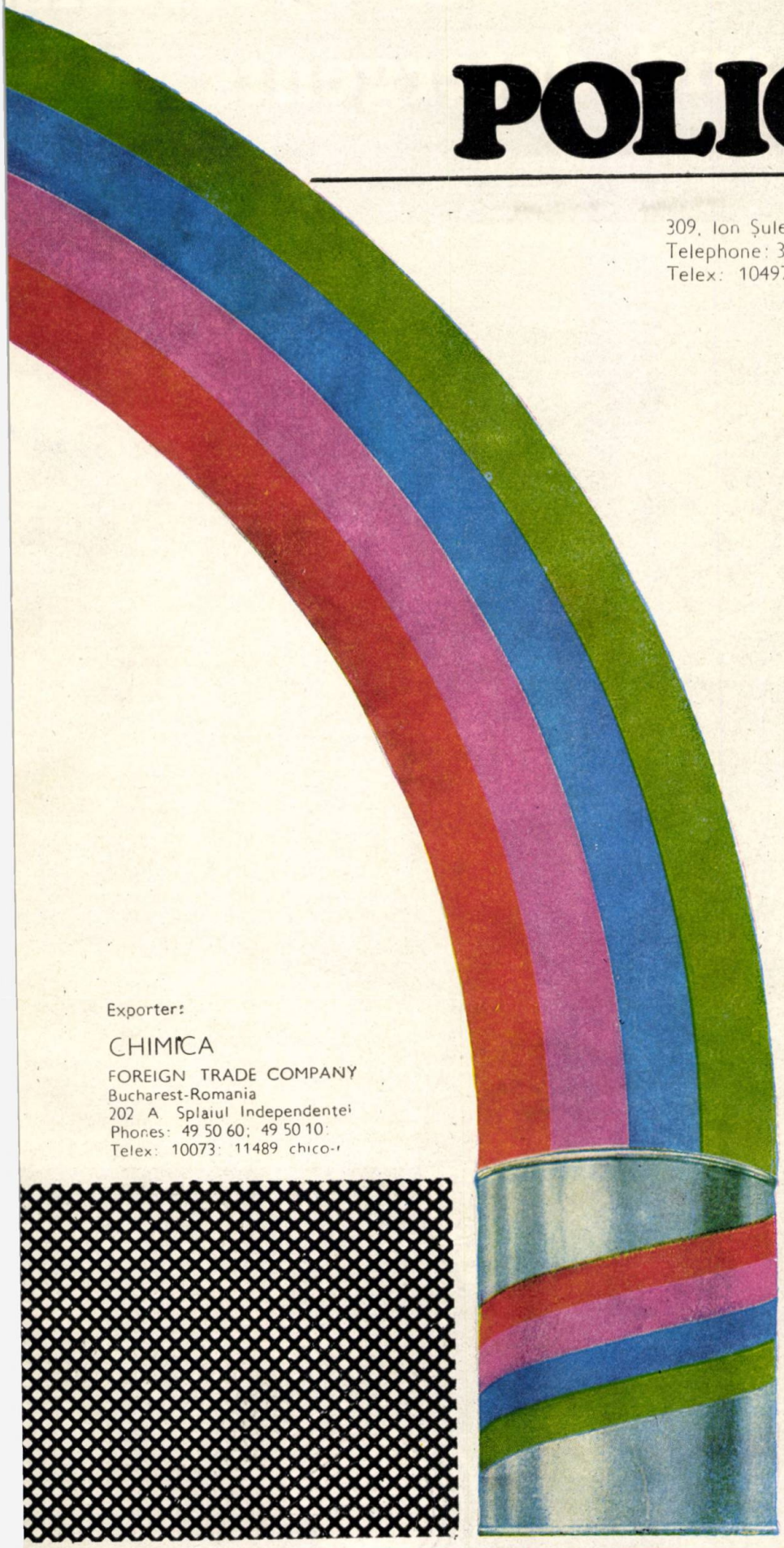
Redacţia: Calea Plevnei 139, Sectorul VI, 77 131 Bucureşti, CP 12—202, telefon 49 22 60, telex 10944 ichim.
Administraţia: I.A.D.T.I.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27 — 29, sectorul IV; telefon 49 53 54 sau 49 65 80, int. 148; cont virament 30.14.6.03.01, B. N. R.S.R. filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia — sectorul export-import presă, P.O. Box 12—201, telex 10376 — prsfir, Bucureşti, Calea Griviţei nr. 64—66, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă, nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304

POLICOLOR

309, Ion Şulea Blvd-Bucharest
Telephone: 30.57.30
Telex: 10497



produces and delivers:

prime paints, putty, paints, enamels and lacquers for:

- *protection and finishing of agricultural machinery and vehicles*
- *finishing of cars, auto-trucks, buses*
- *furniture industry*
- *anticorrosive protection of equipments operating in aggressive media*
- *building sector*
- *traffic signs*
- *outer dyeing of metalic containers*
- *miscellaneous uses*

The wide colour range of these products provides a pleasant appearance, a good protective capacity and an ever-lasting wearing resistance, achieving at the same time an excellent processing behaviour.

Exporter:

CHIMICA
FOREIGN TRADE COMPANY
Bucharest-Romania
202 A Splaiul Independenței
Phones: 49 50 60; 49 50 10
Telex: 10073; 11489 chico-r

Industrial central for dyestuffs, paints and detergents

309, Ion Şulea Blvd.-Bucharest
Phones: 306835; 305730; Telex: 10497

produces and delivers a wide range of detergents and auxiliaries based on surface-active substances:

- light wash detergents PERLAN ALB
- heavy wash detergents DETIM
- detergents for automatic washing machines DERO AUTOMATIC
- universal detergents ELDET

- auxiliaries for the textile, chemical fibres and leather industry
- pesticide emulgators
- metal degreasing substances
- auxiliaries and emulgators for other industrial fields

Chimica

Exporter:
CHIMICA
FOREIGN TRADE COMPANY
202 A, Splaiul Independenţei
Bucharest-Romania
Phones: 49 50 60; 49 50 10
Telex: 10073; 11489 chico-r

INDUSTRIAL CENTRAL FOR MEDICINAL DRUGS AND COSMETICS
BUCHAREST-ROMANIA

offers

Pentifilin retard

Strong vasodilator indicated in peripheral and ocular cerebral circulatory disorders

PRODUCER:
„TERAPIA",
ENTERPRISE FOR MEDICINAL DRUGS
Cluj-Napoca—Romania

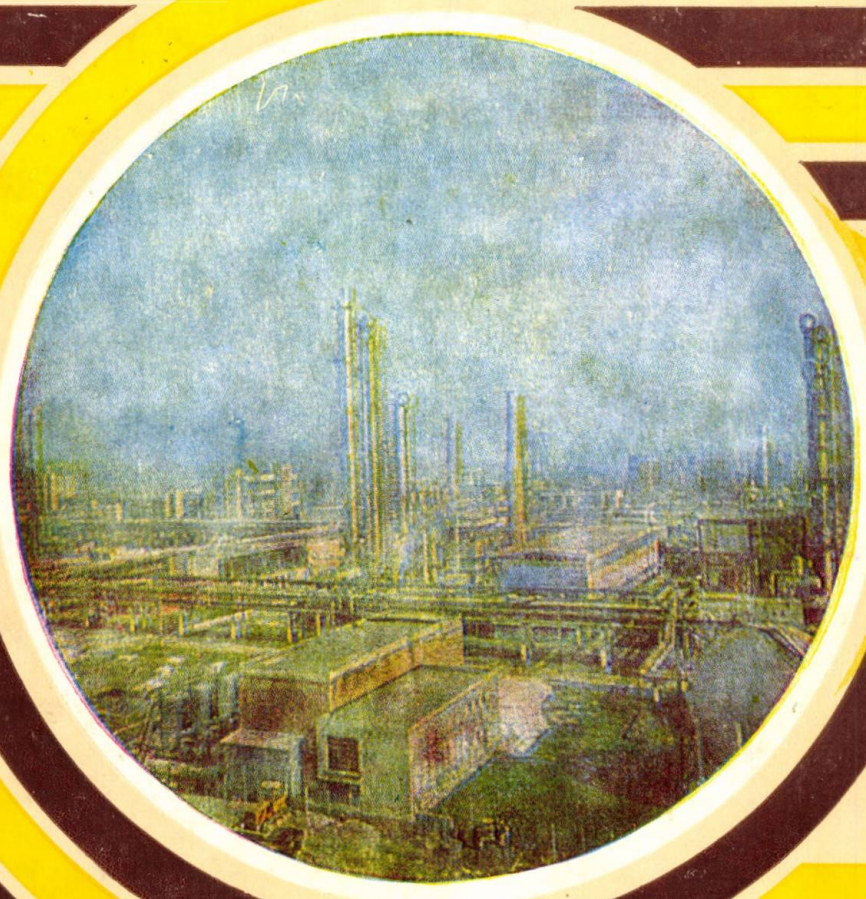
EXPORTER:
CHIMICA
FOREIGN TRADE COMPANY
202 A, Spl. Independenței
Phone: 19 50 60, 49 50 10
Telex: Chico-R 11489, 10073
Bucharest-Romania

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE PRODUSE ANORGANICE RÎMNICU VÎLCEA

COMBINATUL CHIMIC RÎMNICU VÎLCEA

str. Uzinei nr. 1. • Telefon: 16101; 16106; • Telex: 048271

1987 MAI 2 7



PRODUCE ŞI LIVREAZĂ

PRODUSE CHIMICE ANORGANICE

- — sodă caustică solidă
- — sodă caustică soluţie
- — acid clorhidric de sinteză
- — acid clorhidric organic
- — clor lichid

PRODUSE ORGANICE CLORURATE

- — tetraclorură de carbon
- — percloretilenă
- — metilcloroform
- — clorură de etil
- — etilenclorhidrină

PRODUSE DE SINTEZĂ ORGANICĂ

- — octanol
- — n. butanol
- — izobutanol
- — propilenglicol
- — diverse amine

PRODUSE MACROMOLECULARE

- — Policlorură de vinil OLTVIL^{R}
  - • OLTVIL^{R} tipurile: S58, S61, S64, S67, S70 — de uz general
  - • OLTVIL^{R} pentru folii uz alimentar
  - • OLTVIL^{R} de uz biomedical
  - • OLTVIL^{R} SE pentru uz electrotehnic
- — Copolimer clorură de vinil-acetat de vinil

EXPORTATOR: DANUBIANA, Intreprindere de comerţ exterior Bucureşti—ROMÂNIA
10 Bulevardul Republicii, Telefon: 15.60.51; 15.60.52, Telex: 11184; Danex, Căsuţa poştală: 1—74

E 1446

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

martie 1987
vol. 38 pag. 193—288
Chem. Abs.:
RCBUAU 38 (3) 193—288 (1987)

3

romanian chemical fertilizers

THE INDUSTRIAL CENTRAL FOR CHEMICAL FERTILIZERS CRAIOVA — ROMANIA

Telephone: 86405 • Telex: 41246; 41353 ciich-r

PRODUCES AND DELIVERS:

— Chemical fertilizers:
- nitrogenous (urea, ammonium nitrate, nitrolime, liquid nitrogenous fertilizers)
- phosphatic (superphosphate, boron superphosphate, concentrated superphosphate)
- complex (different NPK-types, diammonium phosphate foliated fertilizers)

— Chemical inorganic and organic products
— Compressed and liquified gas (NH_3, O_2, N_2, SO_2, Ar)
— Polymers
— Catalysts for the chemical industry
— Salts for the treatment of metal surfaces (degreasing, pickling, parkerizing and passivating salts).

EXPORTERS:

Chimica

Foreign Trade Enterprise
Bucharest — Romania
202 A, Independenței Spl.
Telephone: 49 50 60; 49 50 10
Telex: 11489 and 10073 chico-r
P.O. Box: 3915

Danubiana

Foreign Trade Enterprise
Bucharest — Romania
10, Republicii Blvd.
Telephone: 15 60 51; 15 60 52
Telex: 11184 danex-r
P.O. Box: 1-74

Dunărea

Foreign Trade Enterprise
Bucharest — Romania
4, Varșovia Str.
Telephone: 33 16 81
Telex: 10435 dunex-r
P.O. Box: 63124

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

martie 1987
vol. 38, pag. 193 — 288
Chem. Abs.:
RCBUAU 38 (3) 193 — 288

3

COLEGIUL DE REDACȚIE

MARIA IONESCU (președinte); GAVRIL MUSCA (vicepreședinte); SEVER ȘERBAN (vicepreședinte).
FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; MIHAI ELIAN; EMIL GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUȚĂ; CONSTANTIN SÂRBU; TEODOR ȘUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor șef); VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacție); CAMELIA STANCIU (redactor)

D. ZĂVOIANU, S. MOGA-GHEORGHE și O. CUZA
Hidroliza nitrililor. Hidroliza alcalină a unor nitrili alfa-, beta-nesaturați derivați de la α-(2-furanilmetilen) fenilacetonitril 197

A. BODOR, A. SCHWARTZ, R. SCHWARTZ, A. GERGELY și P. COLȚEA
Sinteza ciclului spirolactonic în poziția C-17 a nucleului steranic 200

C. BEJAN, L. STOICA, R. CĂTUNEANU, I. JITARU și G. NEDELCU
Separarea recuperativă prin complexare a coloranților din băile de vopsire uzate. I. Complexarea coloranților azoici cu Al(III) 204

A. BUZAS, C. FĂGĂRĂȘAN și T. TUDOR
Amonoliza reductivă a fenolului — un procedeu modern pentru obținerea ciclohexilaminei și N-etilciclohexilaminei 210

R. STOICA, M. GEANĂ, A. VAIS, E. BELIZARIE, A. PISCUREANU, V. CRĂCIUN, B. ALBRECHT, G. IONESCU și V. STĂNCIULESCU
Modernizarea instalației de nonilfenol și dodecilfenol 213

C. STRĂTULĂ
Calculul fracționării amestecurilor binare cu solubilitate reciprocă redusă 217

I. CIOLAN
Folosirea ecuației Gibbs-Helmholtz la simularea coloanelor de rectificare 227

G. BOZGA, R. MIHAIL și O. MUNTEAN
Conducerea optimală a reactoarelor cu deplasare. II. Reactor catalitic adiabat, multistrat 230

R. I. FILIP, C. CALISTRU și V. FILIP
Modelarea macrocinetică a procesului industrial de electroliză a soluțiilor apoase concentrate de clorură de sodiu, prin procedeul cu catod de mercur. II. Modelarea procesului catodic 235

I. GRIGORIU, I. BALASANIAN și I. TRANDAFIR
Modelarea matematică a reactoarelor catalitice cu straturi pentru oxidarea dioxidului de sulf. II. Modelul de dispersie bidimensional cu un parametru 240

M. LUNGU și R. Z. TUDOSE
Influența condițiilor de agitare asupra consumului de energie la amestecarea lichidelor nenewtoniene 246

S. STERNBERG, M. DRĂGĂNOIU și L. GRIGORE
Activitatea termodinamică a $ZnSO_4$ în sisteme ternare 250

M. S. IONESCU, S. SITARU, G. E. BAIULESCU și V. V. COȘOFREȚ
Electrozi membrană mepivacaină- și bupivacaină-selectivi 256

C. ANGHEL, V. ANGHEL și G. PASAT
Evaluarea diferențiată a coroziunii. Implicații în proiectarea utilajelor 259

SCURTE COMUNICĂRI

E. CADIȘ, A. V. GHEORGHE și L. FEY
O nouă metodă de clorurare a alcoolului *n*-hexilic 264

A. PAVEL
Asupra cedării fragile a sudurilor componentelor tubulare ale cuptoarelor petrochimice 265

Biotehnologie 277 • Brevete 196, 203, 234, 239, 245, 249, 258 • Cronică 266 • Documentare 279 • Noutăți pe meridiane 268 • Recenzii 199, 212, 216, 229

Coperta: Combinatul Petrochimic — Brazi

CONTENTS

D. ZĂVOIANU, S. MOGA-GHEORGHE, O. CUZA
Nitriles Hydrolysis. Alkaline Hydrolysis of Some Alpha-, Beta Unsaturated Derivatives of α-(2-furanylmethylene) Phenylacetonitrile 197

A. BODOR, A. SCHWARTZ, R. SCHWARTZ, A. GERGELY, P. COLȚEA
Synthesis of the Spirolactonic Cycle in the C-17 Position of the Steranic Nucleus 200

C. BEJAN, L. STOICA, R. CĂTUNEANU, I. JITARU, G. NEDELCU
Separation by Compensation for the Recovery of the Dyes from the Used Dye Baths. I. Al(III) Complexing of the Azo Dyes 204

A. BUZAȘ, C. FĂGĂRĂȘAN, T. TUDOR
Reducing Ammonolysis of the Phenol, a new Method for the Manufacturing of the Cyclohexylamine and N-ethyl Cyclohexylamine 210

R. STOICA, M. GEANĂ, A. VAIS, R. BELIZARIE, A. PISCUREANU, V. CRĂCIUN, B. ALBRECHT, G. IONESCU, V. STĂNCIULESCU
Modernizing of the Nonylphenol and Dodecylphenol Plant 213

C. STRĂTULĂ
Calculation of the Fractioning of the Binary Mixtures with Reduced Mutual Stability 217

I. CIOLAN
Use of the Gibbs-Helmholtz Equation for the Simulation of the Fractioning Column 227

G. BOGZA, R. MIHAIL, O. MUNTEAN
Optimal Operation of the Displacement Reactors. II. Catalytical, Multilayer, Adiabat Reactor 230

R. I. FILIP, C. CALISTRU, V. FILIP
Macrokinetic Modelling of the Electrolysis Industrial Process of the Natrium Chloride Concentrated Aqueous Solutions by the Mercury Cathode Process. II. Modelling of the Cathode Process 235

I. GRIGORIU, I. BALASANIAN, I. TRANDAFIR
Mathematic Modelling of the Multilayer Catalytic Reactors for the Oxidation of the Sulphur Dioxide. II. Bidimensional Dispersion Model with One Parameter 240

M. LUNGU, R. Z. TUDOSE
Influence of Stirring Conditions on the Power Consumption of Non-Newtonian Liquids Mixing 246

S. STERNBERG, M. DRĂGĂNOIU, L. GRIGORE
Thermo-Dynamic Activity of $ZnSO_4$ in Ternary Systems 250

M. S. IONESCU, S. SITARU, G. E. BAIULESCU, V. V. COȘOFREȚ
Mepivacaine and Bupivacaine Selective Membrane Electrodes 256

C. ANGHEL, V. ANGHEL
Differentiate Evaluation of Corrosion. Implications in Equipment Design 259

BRIEF REPORTS

E. CADIȘ, A. V. GHEORGHE, L. FEY
New Method for the Chlorination of *n*-Hexyl Alcohol 264

A. PAVEL
Fragile Loosening of the Tubular Welded Components of the Petrochemical Ovens 265

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
COVER: Petrochemical Plant — Brazi.

СОДЕРЖАНИЕ

Д. ЗЭВОЯНУ, С. МОГА-ГЕОРГЕ, О. КУЗА
Исследование гидролиза нитрилов. Щелочный гидролиз некоторых альфа-, бета-ненасыщенных нитрилов, производных α-(2-фуранилметилен)фенилацетонитрила 197

А. БОДОР А. ШВАРЦ, Р. ШВАРЦ, А. ГЕРГЕЛИ, П. КОЛЬЦЯ
Синтез спиродактонового цикла в положении С-17 стеранового ядра 200

К. БЕЖАН, Л. СТОЙКА, Р. КЭТУНЯНУ, И. ЖИТАРУ, Г. НЕДЕЛЬКУ
Рекуперативное разделение комплексованием красителей из исчерпанных ванн крашения. I. Комплексование азокрасителей с помощью Al (III) 204

А. БУЗАШЬ, К. ФЭГЭГЭШАН, Т. ТУДОР
Восстановительный аммонолиз фенола — современный способ получения циклогексиламина и И-этилциклогексиламина 210

Р. СТОЙКА М, ДЖАНЭ, А. ВАЙС Е. БЕЛИЗАРИЕ, А. ПИСКУРЯНУ, В. КРЭЧУН, Б. АЛЬБРЕХТ Г. ИОНЕСКУ, В. СТЭНЧУЛЕСКУ
Модернизирование установки нонилфенола и додецилфенола 213

К. СТРЭТУЛЭ
Расчет фракционирования двухкомпонентных смесей с низкой взаиморастворимостью 217

И. ЧОЛАН
Применение уравнения Гиббса-Гельмгольца при симулировании ректификационных колонн 227

Г. БОЗГА, Р. МИХАИЛ, О. МУНТЯН
Оптимальное управление реакторами с перемещением. II. Многослоистый, адиабатический, каталитический реактор 230

Р. И. ФИЛИП, К. КАЛИСТРУ, В. ФИЛИП
Макрокинетическое моделирование промышленного процесса электролиза концентрированных водных растворов хлористого натрия ртутнокатодным способом. II. Моделирование катодного процесса 235

И. ГРИГОРИУ, И. БАЛАСАНЬЯН, И. ТРАНДАФИР
Математическое моделирование слоистых каталитических реакторов для окисления двуокиси серы. II. Двухразмерная модель дисперсии с одним параметром 240

М. ЛУНГУ, Р. З. ТУДОСЕ
Влияние условий перемешивания на расход энергии при смешении ненютоновских жидкостей 246

С. ШТЕРНБЕРГ М. ДРЭГЭНОЮ, Л. ГРИГОРЕ
Термодинамическая активность $ZnSO_4$ в трехкомпонентных системах 250

М. С. ИОНЕСКУ, С. СИТАРУ, Г. Е. БАЮЛЕСКУ, В. В. КОШОФРЕЦ
Мепивакаин и бупивакаин — селективные мембранные электроды 256

Ч. АНГЕЛЬ, В. АНГЭЛЬ
Дифференцированная оценка коррозии. Учитывание при проектировании оборудования 259

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Е. КАДИШЬ, А. В. ГЕОРГЕ, Л. ФЕЙ
Новый метод хлорирования *n*-гексилового спирта 264

А. ПАВЕЛ
Соображения о хрупком разрушении спаев трубчатых деталей нефтехимических печей 265

Желающие вступить в переписку авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
ОБЛОЖКА: Нефтехимический комбинат — Бразь.

INHALT

D ZĂVOIANU, S. MOGA-GHEORGHE, O. CUZA
Untersuchungen der Hydrolyse der Nitrile. Alkaline Hydrolyse einiger ungesättigter, von dem α-(2-Furanylmethylen)phenylacetonitril anfallender alpha-, betha-Nitrile 196

A. BODOR, A. SCHWARTZ, R. SCHWARTZ, A. GERGELY, P. COLȚEA
Synthese des Spirolactonringes in der C-17-Stellung des steranischen Kernes 200

C. BEJAN, L. STOICA, R. CĂTUNEANU, I. JITARU, G. NEDELCU
Rückgewinnungstrennung durch Komplexierung der Farbstoffe aus den verwendeten Färbungsbädern. I. Komplexierung der Azofarbstoffe mit Al(III) 204

A. BUZAȘ, C. FĂGĂRĂȘAN, T. TUDOR
Reduktive Ammonolyse des Phenols, ein modernes Verfahren zur Herstellung des Zyklohexylamins und des N-Ethylzyklohexylamins 210

R. STOICA, M. GEANĂ, A. VAIS, R. BELIZARIE, A. PISCUREANU, V. CRĂCIUN, B. ALBRECHT, G. IONESCU, V. STĂNCIULESCU
Modernisierung der Nonylphenol- und Dodecylphenolanlage 213

C. STRĂTULĂ
Rechnung der Fraktionierung der binären Mischungen mit verminderter gegenseitigen Löslichkeit 217

I. CIOLAN
Anwendung der Gibbs-Helmholz'schen Gleichung auf die Simulation der Rektifizierungssäulen 227

G. BOZGA, R. MIHAIL, O. MUNTEAN
Optimale Führung der Verschiebungsreaktoren. II. Der adiabate katalytische Vielbeetreaktor 230

R. I. FILIP, C. CALISTRU, V. FILIP
Makrokinetische Modellierung des industriellen Elektrolyseprozesses der wässerigen konzentrierten Natriumchloridlösungen durch das Quecksilberkatodenverfahren. III. Modellierung des Katodenverfahrens 235

I. GRIGORIU, I. BALASANIAN, I. TRANDAFIR
Mathematische Modellierung der Reaktoren mit Katalysatorbeeten zur Oxydation des Schwefeldioxyds. III. Das bidimensionale Dispersionsmodell mit einem Parameter 240

M. LUNGU, R. Z. TUDOSE
Einfluss der Rührbedingungen auf den Energieverbrauch beim Rühren der nicht newtonischen Flüssigkeiten 246

S. STERNBERG, M. DRĂGĂNOIU, L. GRIGORE
Thermodynamische Aktivität des $ZnSo_4$ in den ternären Systemen 250

M. S. IONESCU, S. SITARU, G. E. BAIULESCU, V. V. COȘOFREȚ
Selektive Mepivacain- und Bupivacainmembranelektroden 256

KURZBERICHTE

C. ANGHEL, V. ANGHEL
Differentiale Auswertung der Korrosion. Implikationen in der Auslegung der Werkzeuge 259

E. CADIȘ, A. V. GHEORGHE, L. FEY
Eine neue Chlorierungsmethode des *n*-Hexylalkohols 264

A. PAVEL
Betrachtungen über den spröden Bruch der Schweissnähte der rohrförmigen Teile der petrochemischen Öfen 265

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
TITELBILD: Das Petrochemische Kombinat – Brazi.

SOMMAIRE

D. ZĂVOIANU, S. MOGA-GHEORGHE, O. CUZA
Recherches sur la hydrolyse de nitriles. Hydrolyse alcaline de quelques nitriles alpha-, béta-nonsaturés dérivés de α-(2-furanilméthylène)phénylacétonitrile 197

A. BODOR, A. SCHWARTZ, R. SCHWARTZ, A. GERGELY, P. COLȚEA
Synthèse du cycle spirolactonique en position C-17 du noyau stéranique 200

C. BEJAN, L. STOICA R. CĂTUNEANU, I. JITARU, G. NEDELCU
Séparation récuperative par complexation des colorants des bains de teinture usés. I. Complexation des colorants azoïques à Al (III) 204

A. BUZAȘ, C. FĂGĂRĂȘAN, T. TUDOR
Ammonolyse réductive du phénol, un procédé moderne pour l'obtention de la cyclohexylamine et de la N-éthyle cyclohexylamine 210

R. STOICA, M. GEANĂ, A. VAIS, R. BELIZARIE, A. PISCUREANU V. CRĂCIUN B. ALBRECHT, G. IONESCU, V. STĂNCIULESCU
Modernisation de l'installation de nonylphénol et de dodécylphénol 213

C. STRĂTULĂ
Calcul du fractionnement des mélanges binaires à solubilité réciproque réduite 217

I. CIOLAN
Utilisation de l'équation Gibbs-Helmholtz à la simulation des colonnes de rectification 227

G. BOZGA, R. MIHAIL, O. MUNTEAN
Conduite optimale des réacteurs à deplacement. II. Réacteur catalytique adiabatique, multicouche 230

R. I. FILIP, C. CALISTRU, V. FILIP
Simulation macrocinétique du processus industriel d'électrolyse, des solutions aqueuses concentrées de chlorure de sodium par le procédé à cathode de mercure. II. Simulation du processus cathodique 235

I. GRIGORIU, I. BALASANIAN, I. TRANDAFIR
Simulation mathématique des réacteurs catalytiques à couches pour l'oxydation du dioxyde de soufre. II. Modèle de dispersion bidimentionnel à un paramètre 240

M. LUNGU, R. Z. TUDOSE
Influence des conditions d'agitation sur la consommation d'énergie au mélange des liquides nonnewtoniens 246

S. STERNBERG, M. DRĂGĂNOIU, L. GRIGORE
Activité thermodynamique du $ZnSO_4$ en systèmes ternaires 250

M. S. IONESCU, S. SITARU, G. E. BAIULESCU, V. V. COȘOFREȚ
Electrodes membranes mépivacaïne et bupivacaïne-sélectives 256

C. ANGHEL, V. ANGHEL
Evaluation différencielle de la corrosion. Implications dans la projection des outillages 259

BREVES COMMUNICATIONS

E. CADIȘ, A. V. GHEORGHE, L. FEY
Une nouvelle méthode de chloruration de l'alcool *n*-hexylique 264

A. PAVEL
Considerations concernant la rupture fragile des soudures des composants tubulaires des fours pétrochimiques 265

Les personnes désirant de mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
COUVERTURE: Combinat pétrochimique – Brazi.

brevete

PROCEDEU DE RECUPERARE A NICHELULUI DIN CATALIZATORI UZAȚI

Brevet R.S.R. nr. 88269

Prin procedeul descris, catalizatorii uzați se supun extracției selective cu o soluție amoniacală avînd concentrația de 15—23% NH_3, la o temperatură de 60—90°C și la un *p*H de 7,5—9, pînă la obținerea unei soluții avînd concentrația în Ni de 26 g/l. După filtrare, soluția este supusă tratării la temperatura de 120—130°C, cu vapori de apă, obținîndu-se hidroxid de nichel la un *p*H = 6—7,5. După spălare, decantare și filtrare, hidroxidul de nichel este supus neutralizării cu acid azotic 47% pînă la un *p*H = 4,5—6. După filtrare, concentrare, cristalizare și uscare, se obține azotat de nichel de puritate avansată.

Avantajul aplicării invenției constă în faptul că prin extracția numai a nichelului, soluțiile rezultate pot fi prelucrate ușor în vederea obținerii sărurilor de nichel chimic pure.

Dosar nr 112835
Data înregistrării: 13.12.83
Data publicării: 30.12.85
Int. Cl.[3]: B01J23/94//.; C01G53/00
Titular: Combinatul de Îngrășăminte Chimice, Piatra-Neamț

PROCEDEU DE OBȚINERE A *p*-CLORBENZOFENONEI

Brevet R.S.R. nr. 88446

Invenția se referă la un procedeu de obținere a *p*-clorbenzofenonei intermediar în sinteza hidroxizinului.

Conform procedeului, acidul *p*-clorbenzoic se condensează cu benzen, în prezență de clorură de aluminiu, la 120—138°C, timp de 5,5—10 h. Produsul se izolează prin descompunerea masei de reacție în apă, extracție cu benzen și concentrarea soluției benzenice la sec.

Aplicarea invenției prezintă următoarele avantaje:

— obținerea cu randamente practic cantitative a unui produs de calitate superioară;

— produsul rezultat din reacție este lipsit de produse secundare și nu necesită o purificare suplimentară;

— tehnologie simplă, ușor de transpus în instalație industrială asigurînd o productivitate mare.

Dosar nr. 113304
Dara înregistrării: 13.01.84
Data publicării: 30.01.86
Int. Cl.[3]: C07C48/786
Solicitant: Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, București
Titular: Centrala Industrială de Medicamente, Cosmetice, Coloranți și Lacuri, București.

PROCEDEU DE STABILIZARE A GUAIAZULENEI DIN SOLUȚIILE DE PRODUSE FARMACEUTICE FOTOOXIDABILE

Brevet R S.R. nr. 89460

Procedeul conform invenției prevede adăugarea în soluția conținînd guaiazulenă a enzimei glucozoxidază și a glucozei substrat. Raportul între guaiazulenă în greutate, enzimă în volum și substrat în greutate fiind de 0,03—0,04 : 0,2—0,5 : : 5—10.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

— procedeul este simplu;

— se elimină adaosul unor substanțe chimice care, în general, nu conduc la o stabilizare perfectă și care ar putea interacționa cu substanțele de interes;

— adaosul enzimei (glucozoxidază) și al substratului (glucoză) acesteia se face în cantitate mică, putîndu-se folosi chiar o enzimă de calitate tehnică;

— ambele produse, enzima și substratul, nu sînt toxice.

Dosar nr. 114331
Data înregistrării: 23.04.84
Data publicării: 30.05.86
Int. Cl.[3]: A61K31/01// A01K37/48
Solicitant: Institutul Central de Cercetări Chimice, București, Centrul de Chimie Fizică
Titular: Întreprinderea de Medicamente „Biofarm", București

PROCEDEU DE OBȚINERE A UNUI CATALIZATOR PENTRU OXIDAREA PARȚIALĂ ȘI AMOXIDAREA HIDROCARBURILOR

Brevet R.S.R. nr. 88173

Conform procedeului descris în invenție, pentru obținerea unui catalizator cu aciditate controlată, masa catalitică uscată sau precalcinată în atmosferă diriată conținînd compuși ai molibdenului, bismutului, fierului, cuprului, nichelului, acid fosforic și bioxid de siliciu, în calitate de suport, se transformă în pastă, prin adăugare de soluție de hidroxid de potasiu într-o proporție de 3—15%, raportată la masa catalitică uscată, după care materialul uscat se mojarează, se formează și se calcinează într-un mod cunoscut.

Procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje:

— este simplu și se realizează cu consumuri energetice reduse;

— utilizează materii prime accesibile;

— permite obținerea unei acidități corelate cu activitatea, selectivitatea și productivitatea lui.

Dosar nr. 112347
Data înregistrării: 17.10.1983
Data publicării: 30.12.85
Int. Cl.[3]: B01J23/04
Solicitant: Institutul de Cercetări Produse Auxiliare Organice-Mediaș, Județul Sibiu
Titular: Rafinăria „Vega", Ploiești

PROCEDEU DE OBȚINERE A N-ETILAMINEI ȘI N,N'-DIETILANILINEI

Brevet R.S.R. nr. 89025

Procedeul de obținere a N-etilanilinei și N,N'-dietilanilinei are loc în flux continuu, în cataliză eterogenă, prin etilarea anilinei în fază de vapori. Drept catalizator se folosește alumină activată cu un conținut de oxid de fier cuprins între 0,1 și 0,15% și de oxid de sodiu cuprins între 0,01 și 0,03%, sub formă de extrudate cilindrice cu o suprafață specifică cuprinsă între 150 și 200 m^2/g, peste care se trec vaporii reactanților cu o viteză volumetrică cuprinsă între 0,1 și 0,2 h^{-1}, la o temperatură de alchilare cuprinsă între 270 și 330°C.

Procedeul prezintă următoarele avantaje:

— N-etilanilina și N, N-dietilanilina se obțin prin procedeu continuu și la presiune atmosferică;

— catalizatorul este ușor de preparat, se activează fără precauții deosebite și are durată ridicată de viață;

— procesul poate fi condus, reglat și controlat fără dificultăți și este susceptibil la automatizare completă;

— productivitatea instalației este net superioară comparativ cu tehnologiile discontinue sub presiune.

Dosar nr. 113785
Data înregistrării: 01.03.1984
Data publicării: 15.03.1986
Int. Cl.[3]: C07C37/52
Titular: Combinatul Chimic, Făgăraș, județul Brașov

PROCEDEU DE OBȚINERE DE MICROPARTICULE DE 3'-CLOR-4'-(*p*-CLORFENOXI)-3,5-DIIODSALICILANILIDĂ

Brevet R.S.R. nr. 90264

Procedeul de obținere a unor microparticule de 3'-clor-4'-(*p*-clorfenoxi)-3,5-diiodsalicilanilidei, cu diametrul sub 5 μ, utilizabile ca medicament antihelmintic, are loc prin dizolvarea substanței la reflux și reprecipitare. Drept solvent se folosește acidul acetic; reprecipitarea se face prin turnarea soluției rezultate, sub agitare energică, peste apă, la temperatura cuprinsă între 0°C și temperatura camerei, într-un raport față de solventul introdus la dizolvare de 1 : 1—10 : 1; produsul rezultat este izolat prin filtrare și adus la forma finală necesară condiționării prin măcinare și sitare.

Procedeul prezintă avantajul scurtării duratei operației și al măririi productivității.

Dosar nr. 120915
Data înregistrării: 26.11.1985
Data publicării: 30.09.1986
Int. Cl.[4]: C07C103/38//; A61K9/14
Solicitant: Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, București.
Titular: Întreprinderea de Medicamente, București.

DINU ZĂVOIANU
SPIRIDON MOGA-GHEORGHE
OLGA CUZA

Hidroliza nitrililor

Hidroliza alcalină a unor nitrili alfa-beta-nesaturaţi derivaţi de la α-(2-furanilmetilen) fenilacetonitril

C. Z.: 547.239.2:542.938

În vederea studierii mecanismului reacţiei de hidroliză alcalină a nitrililor, se urmăreşte comportarea la hidroliza alcalină a unor nitrili alfa-, beta-nesaturaţi derivaţi de la α-(2-furanilmetilen)fenilacetonitril. Se constată că reacţia este influenţată de substituenţii grefaţi pe molecula nitrililor. Pe baza constantelor de hidroliză alcalină, s-au calculat parametrii de activare corespunzînd stării de tranziţie a reacţiei.

For the study of the alkaline reaction of the nitriles, we had in view the behaviour of some alpha-, beta-unsaturated derivatives of α-(2-furanylmethylene)phenylacetonitrile. The reaction is influenced by the substituents grafted on the nitrile molecule. Using the alkaline hydrolysis constants, the activating parameters corresponding to the transition state of the reaction have been calculated.

С целью изучения механизма реакции щелочного гидролиза нитрилов было исследовано поведение при щелочном гидролизе некоторых альфа, бета-ненасыщенных нитрилов, производных α-(2-фуранилметилен)фенилацетонитрила. Констатируется, что на реакцию влияют привитые на молекуле нитрилов заместители. На основе констант щелочного гидролиза рассчитывались параметры активации, соответствующие переходному состоянию реакции.

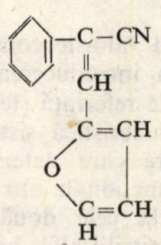
Într-o serie de note [1—5], s-a urmărit comportarea la hidroliza alcalină a unor nitrili aromatici alfa, beta-nesaturaţi, în vederea stabilirii unor relaţii privind influenţa pe care o au diverşii substituenţi din nucleul aromatic asupra constantelor de viteză şi a parametrilor de activare.

S-a constatat că în reacţia de hidroliză alcalină a nitrililor alfa-, beta-nesaturaţi se manifestă efectele electronice respingătoare sau atrăgătoare de electroni exercitate de către substituenţii nucleului aromatic.

În continuarea cercetărilor, în această notă sînt prezentate rezultatele obţinute la hidroliza alcalină a unei serii de nitrili alfa, beta-nesaturaţi derivaţi de α-(2-furanilmetilen)fenilacetonitril.

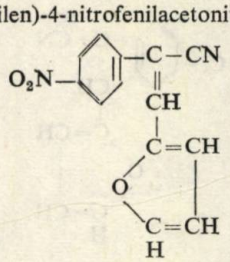
– fenilacetonitril $C_6H_5-CH_2-CN$ I

α-(2-furanilmetilen)fenilacetonitril:



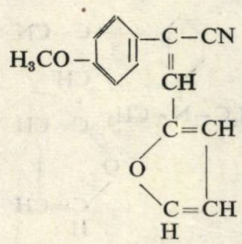
II *a*

α-(2-furanilmetilen)-4-nitrofenilacetonitril:



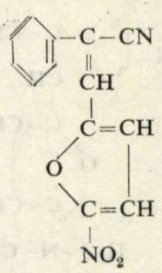
II *b*

α-(2-furanilmetilen)-4-metoxifenilacetonitril:



II *c*

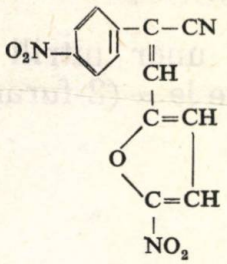
α-/(5-nitro-2-furanil)metilen/fenilacetonitril:



II *d*

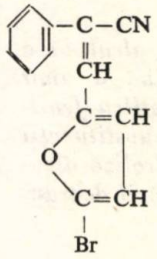
Conf. dr. chim. DINU ZĂVOIANU şi dr. chim. OLGA CUZA, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. chim. SPIRIDON MOGA-GHEORGHE, ICECHIM—Bucureşti, Institutul de Pesticide.

α-/(5-nitro-2-furanil)metilen/4-nitrofenilacetonitril:



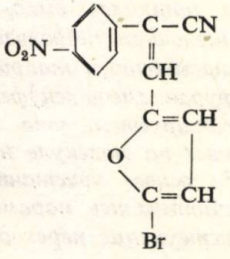
II *e*

α-/(5-brom-2-furanil)metilen/fenilacetonitril:



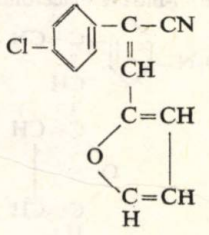
II *f*

α-/(5-brom-2-furanil)metilen/4-nitrofenilacetonitril:



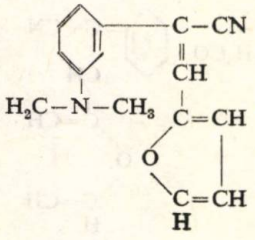
II *g*

α-(2-furanilmetilen)-4-clorfenilacetonitril:



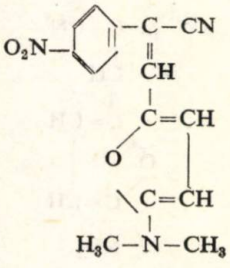
II *h*

α-(2-furanilmetilen)-5-dimetilaminofenilacetonitril:



II *i*

α-/(5-dimetilamino-2-furanil)metilen/4-nitrofenilacetonitril:



II *j*

Nitrilii studiaţi au fost sintetizaţi conform datelor din literatură [6], iar hidroliza lor alcalină a fost efectuată după tehnica experimentală folosită în cercetările anterioare [7]. Cu ajutorul constantelor de viteză, au fost calculate valorile parametrilor de activare, energia de activare şi entropia de activare, consemnate în tabelul 1.

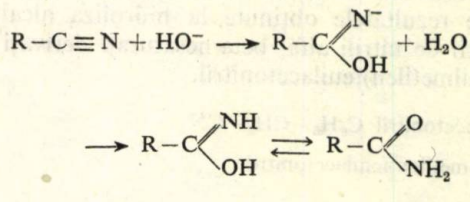
Tabelul 1

CONSTANTELE DE VITEZĂ ŞI PARAMETRII DE ACTIVARE

Nitrilul	$k_{99,8°C}$ l/mol·h	$k_{117°C}$ l/mol·h	$E_{kcal/mol}$	$\Delta H^{\neq}_{kcal/mol}$	$\Delta S^{\neq}_{u.e}$
I	0,505	1,221	14,87	14,07	—34
II *a*	0,102	0,281	17,06	16,26	—31
II *b*	0,053	0,163	18,9	18,1	—30
II *c*	0,111	0,323	17,98	17,18	—31
II *d*	0,048	0,145	18,6	17,8	—29
II *e*	0,037	0,133	21,5	20,7	—29
II *f*	0,107	0,297	17,18	16,38	—31
II *g*	0,059	0,164	17,97	17,17	—30
II *h*	0,115	0,345	18,5	17,7	—31
II *i*	0,130	0,378	17,97	17,17	—31
II *j*	0,063	0,176	16,49	15,69	—30

Discutarea rezultatelor

Din datele cuprinse în tabelul 1, se observă că reacţia de hidroliză alcalină a seriei de nitrili studiaţi urmează mersul reacţiilor bimoleculare cu mase neechivalente, ceea ce confirmă mecanismul propus de R e m i c k [8], în sensul atacului nucleofil al ionului oxidril asupra atomului de carbon al grupării funcţionale nitril:



Din datele privind valorile constantelor de viteză, se constată că prin introducerea electronilor π în molecula nitrilului de referinţă (fenilacetonitrilul) are loc o conjugare caracteristică sistemelor alfa-, beta-nesaturate, conjugare care determină o polarizare inversă a grupării funcţionale nitril. Ca urmare, constantele de viteză la cele două temperaturi scad simţitor pentru toţi nitrilii alfa, beta-nesaturaţi, comparativ cu nitrilul de referinţă (fenilacetonitrilul). În acelaşi timp, se observă o creştere a valorilor energiilor de activare pentru nitrilii studiaţi.

Parametrii de activare

Examinînd datele referitoare la valorile entropiilor de activare şi ale entalpiilor de activare, se poate reprezenta grafic variaţia celor doi parametri, unul faţă de celălalt, obţinîndu-se o dreaptă caracteristică (fig. 1).

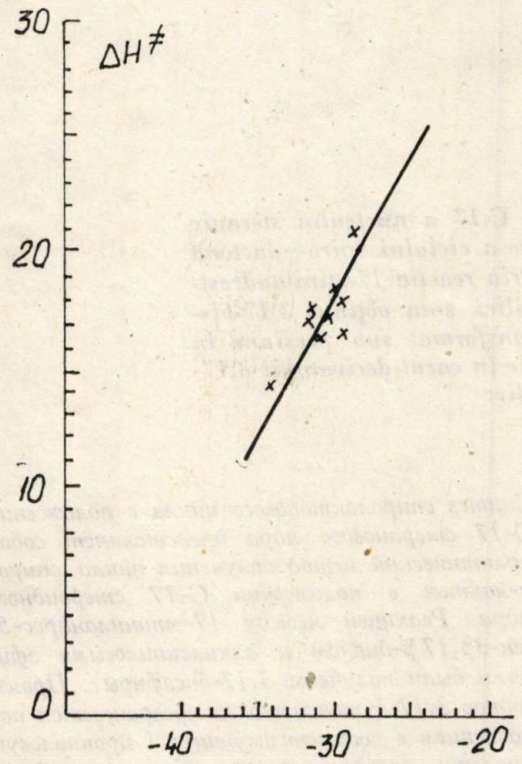


Fig. 1

Din valorile entalpiilor de activare şi entropiilor de activare, se observă că introducerea în molecula organică a grupării nitro puternic atrăgătoare de electroni (efect $-I$ şi $-E$) favorizează inhibiţia polară a solvatării centrului de reacţie, fapt care duce la obţinerea de valori mai ridicate pentru entalpia de activare şi entropia de activare.

Prezenţa bromului în molecula nitrilului alfa-, beta-nesaturat, determină o diminuare a inhibiţiei polare a solvatării centrului de reacţie, fapt care provoacă o scădere a valorilor entalpiilor de activare şi entropiilor de activare. Aceeaşi constatare se poate face şi în cazul nitrilului alfa, beta-nesaturat care conţine clor. Această comportare se poate explica prin efectul electromer $+E$ care predomină asupra efectului inductiv $-I$.

În cazul termenilor care conţin substituenţi respingători de electroni (metoxi sau *p*-dimetilamino), efectul $+E$ determină diminuarea inhibiţiei polare a solvatării centrului de reacţie, parametrii de activare avînd valori mai mici.

Concluzii

În această lucrare au fost puse în evidenţă efectele electronice care se manifestă în reacţia de hidroliză a nitrililor alfa, beta-nesaturaţi aromatici.

Bibliografie

1. ZĂVOIANU, D., Chemistry, Oil and Gas in Romania, nr. 4, 1969, p. 16.
2. ZĂVOIANU, D., Analele Univ. Bucureşti, Seria Ştiinţele Naturii, nr. 2, 1971, p. 183.
3. ZĂVOIANU, D., şi CAVADIA, E., Rev. Chim. (Bucureşti), **22**, nr. 8. 1971, p. 464.
4. ZĂVOIANU, D., şi BORNAZ, C., Rev. Chim. (Bucureşti), **28**, nr. 6, 1977, p. 518.
5. ZĂVOIANU., D., MOGA-GHEORGHE, S. şi CUZA, O., Rev. Chim. (Bucureşti), **36**, nr. 5, 1985, p. 389.
6. POVAZANEC, P., KOVAC, J., şi PIKLEROVA, A. P. Chemicko-tehnicol., **47**, 1975, p. 271.
7. ANGELESCU, E., VASILIU, G., ZĂVOIANU, D., şi NAN, F., Studii şi cercetări de chimie, Acad. R.P.R., 3, 1961, p. 459.
8. REMICK., A. E., „Electronic Interpretation in Organic Chemistry", Ed. John Wiley, New York, 1949, p. 424.

Intrat în redacţie: 26.II.1986.

recenzii

* * * Inventory în Theory and Practice. **Inventarul în teorie şi practică.** Editor A. CHIKAN, Akadémiai Kiadó, Budapesta, 1986, 789 pag.

Una din consecinţele progresului tehnologic fără precedent din ultimele decenii o constituie creşterea gradului de complexitate a activităţii productive în toate domeniile şi etapele acesteia. Problemele organizării şi conducerii eficiente a producţiei, începînd cu planificarea, nu mai pot fi rezolvate prin utilizarea metodelor tradiţionale, empirice, nici la nivelul microeconomic şi cu atît mai puţin la cel macroeconomic. Lucrarea se referă la o etapă deosebit de importantă a procesului productiv, crearea inventarelor (stocurilor) care realizează legătura, dintre producţie şi consum, amortizînd inevitabilele necorelări temporare dintre acestea. Între cele două extreme negative, discontinuităţile în asigurarea tehnico-materială şi, respectiv, apariţia stocurilor excedentare (supranormative) există cuantumuri optime ale inventarelor; determinarea acestora necesită metode avansate de analiză tehnico-economică. În acest sens, este obligatorie folosirea tehnicilor ultramoderne de calcul.

Volumul conţine 65 de lucrări prezentate la cel de-al treilea Simpozion internaţional despre inventare (Budapesta, 27–31 august 1984) organizat în comun de către Societatea internaţională de cercetări pentru inventare şi Academia Ungară de Ştiinţe.

Lucrările, foarte variate sub aspectele tematicii, modului de abordare, conceptiilor de bază sînt grupate şi ordonate astfel încît redau o imagine globală a extensiunii şi importanţei subiectului. Cartea este organizată pe trei capitole: Inventarele în economia naţională (23 de lucrări), Conducerea (management) inventarelor (14 lucrări) şi Modele matematice ale inventarelor (28 de lucrări).

În primul capitol sînt tratate diverse aspecte ale creării, menţinerii, întreţinerii, administrării inventarelor în macroeconomiile ţărilor socialiste, capitaliste şi în curs de dezvoltare.

În capitolul al doilea sînt incluse lucrări care abordează probleme mai concrete ale inventarelor unităţilor economice. Accentul este pus pe aspectul informaţional.

Capitolul al treilea, cel mai cuprinzător, descrie o serie de modele matematice care pot fi utilizate pentru programarea şi optimizarea realizării stocurilor, pe baza unor criterii ca siguranţa continuităţii în funcţionare şi reducerea costurilor. Aceste lucrări de nivel deosebit de ridicat prezintă interes pentru economişti şi pentru personalul de conducere din unităţile economice, inclusiv cele din industria chimică.

P. GLÜCK

ANDRAS BODOR
ANIKO SCHWARTZ
ROBERT SCHWARTZ
ARPAD GERGELY
PETRONELA COLȚEA

Sinteza ciclului spirolactonic în poziția C-17 a nucleului steranic

C. Z.: 547:473.2

Sinteza ciclului spirolactonic în poziția C-17 a nucleului steranic constituie o metodă practică de preparare a ciclului spiro-γ-lactonă în poziția C-17 a nucleului steroidic. Prin reacția 17-etinilandrost-5-enă-3β,17β-diolului cu eteri alchilvinilici s-au obținut 3,17-bis-eteri. Derivatul 3,17-butoxietoxi este transformat sub presiune în acidul propiolic corespunzător, în timp ce în cazul derivatului 3,17-etoxietoxi nu s-a obținut un acid propiolic.

The title method is a practical method of preparation of the spiro-γ-lactone ring in the C-17 position of the steroid nucleus. By the reaction of 17-ethynylandrost-5-ene-3β,17β-diol with alkylvinyl ethers, 3,17-bishethers were formed. The 3,17-butoxyethoxy derivative is transformed under pressure into the corresponding propiolic acid, while the 3,17-ethoxyethoxy derivative failed.

Синтез спиролактонового цикла в положении С-17 стеранового ядра представляет собой практический метод получения цикла спиро-γ-лактон в положении С-17 стероидного ядра. Реакцией между 17-этиниландрос-5--ен-3β,17 β-диолом и алкилвиниловыми эфирами были получены 3,17-бисэфиры. Производное 3,17-бутоксиэтокси превращается под давлением в соответствующую пропиоловую кислоту, тогда как в случае производного 3,17-этоксиэтокси не получалось пропиоловая кислота.

După clasica metodă de introducere a ciclului spirolactonic în poziția C-17 a nucleului steranic, prima etapă în succesiunea transformărilor implicate o formează etinilarea în C-17 [1—6]. Substratul steroidic este dehidroepiandrosterona *1* sau steroizi înrudiți structural din seria androstanică cu funcțiunea carbonil C-17. Prepararea sării de magneziu a etinolului steroidic, prin substituirea hidrogenului mobil al funcțiunii etinil cu gruparea —MgBr, urmată de tratarea cu dioxid de carbon a sării de magneziu, în vederea obținerii acidului propiolic C-17, hidrogenarea catalitică a legăturii triple și, în final, ciclizarea acidului γ-hidroxipropionic sînt etapele construirii ciclului spirolactonic.

În condițiile reacției Grignard, nu numai protonul acetilenic dar și cei hidroxilici C-3, C-17 se substituie relativ ușor cu gruparea —MgBr, fază ce decurge simultan cu înlocuirea protonului acetilenic. Solubilitatea mică a compusului bisalcoxidic C-3, C-17 astfel obținut, în mediul de reacție de la etapa de carboxilare, împiedică atingerea unui randament bun, astfel încît înlocuirea grupării —MgBr cu —COO^- decurge numai parțial.

Dr. chim. ANDRAS BODOR, chim. ANIKO SCHWARTZ, dr. chim. ROBERT SCHWARTZ, chim. ARPAD GERGELY și chim. PETRONELA COLȚEA, Institutul de Cercetări Chimico — Farmaceutice, Cluj-Napoca.

În vederea evitării intermediarului *bis*-alcoxidic, cercetătorii firmei Searle au descris o variantă a acestei succesiuni, cu următoarele etape [7]:

Dehidroepiandrosterona *1* se tratează cu butilvinileter, obținîndu-se 3-(1-butoxietoxi)-androst-5-*en*-17-ona, care, tratată cu acetilenă, conduce la etinilandrostendiolul cu gruparea hidroxilică C-3 mascată, 3-(1-butixietoxi)-17 α-etinilandrosten-17 β-olul. Acest intermediar cu o altă moleculă de butilvinileter dă naștere la 3,17-*bis*-butoxietoxi — derivatul *3a*, solubil în mediul de reacție. Gruparea butoxi-etoxi s-a dovedit rezistentă față de scindare în condițiile reacției Grignard, ceea ce înseamnă că numai hidrogenul acetilenic poate fi substituit cu gruparea —MgBr.

În această variantă, eterificarea celor două grupări hidroxilice se propune a fi efectuată în două etape distincte, între ele intercalîndu-se faza de etinilare a carbonilului C-17.

Ca o alternativă a acestui chimism se propune o secvență modificată, pornind tot din dehidroepiandrosteronă *1*.

Prin etinilarea dehidroepiandrosteronei se obține etinilandrostendiolul *2*, care prin condensare cu butilvinileter se transformă direct în 3,17-*bis*(butoxietoxi)-17-etinilandrostendiolul *3a*, protejarea celor două grupări hidroxilice efectuîndu-se concomitent. Con-

densarea cu butilvinileter decurge în clorură de metilen, în prezența acidului paratoluensulfonic, monohidrat. Încercările de a izola compusul *3a* în formă cristalină au eșuat, dar spectrul în infraroșu este relevant în privința structurii. Lipsa vreunui maxim de absorbție în domeniul 3 600 cm^{-1}, caracteristic vibrației O—H, denotă mascarea completă a celor două grupări hidroxilice.

În următoarea etapă, *3a* se tratează cu bromură de etilmagneziu, iar în continuare, fără ca produsul de adiție să fie izolat, se procedează la substituția grupării —MgBr din fragmentul structural R—C ≡ MgBr cu gruparea carboxil.

Lucrînd în condiții de reacție variate, s-au remarcat diferențe semnificative atît în privința randamentului, cît și a conținutului de grupă carboxil al substanței *4*. Cînd carboxilarea s-a efectuat la presiunea de 5—10 at cu dioxid de carbon gazos, la temperatura camerei, atît conținutul de grupă carboxil al substanței brute izolate, cît și randamentul sării de trietilamoniu a acidului *4a* s-au dovedit a fi mai ridicate decît cele obținute la presiunea atmosferică. Astfel, carboxilarea la presiunea amintită dă naștere la o substanță cu un conținut de grupă carboxil de 70—80%, pe cînd la presiunea atmosferică se obține un produs cu un conținut de numai 30—40%.

Secvența de față s-a aplicat și pentru etilvinileter. După parcurgerea etapelor implicate, pînă la sarea de trietilamoniu a acidului propiolic, s-a putut izola un amestec format din doi compuși: etinilandrostendiolul *2*, care este componentul major, și o substanță cu punct de topire 296—302°C, cu un conținut neglijabil de grupă carboxil.

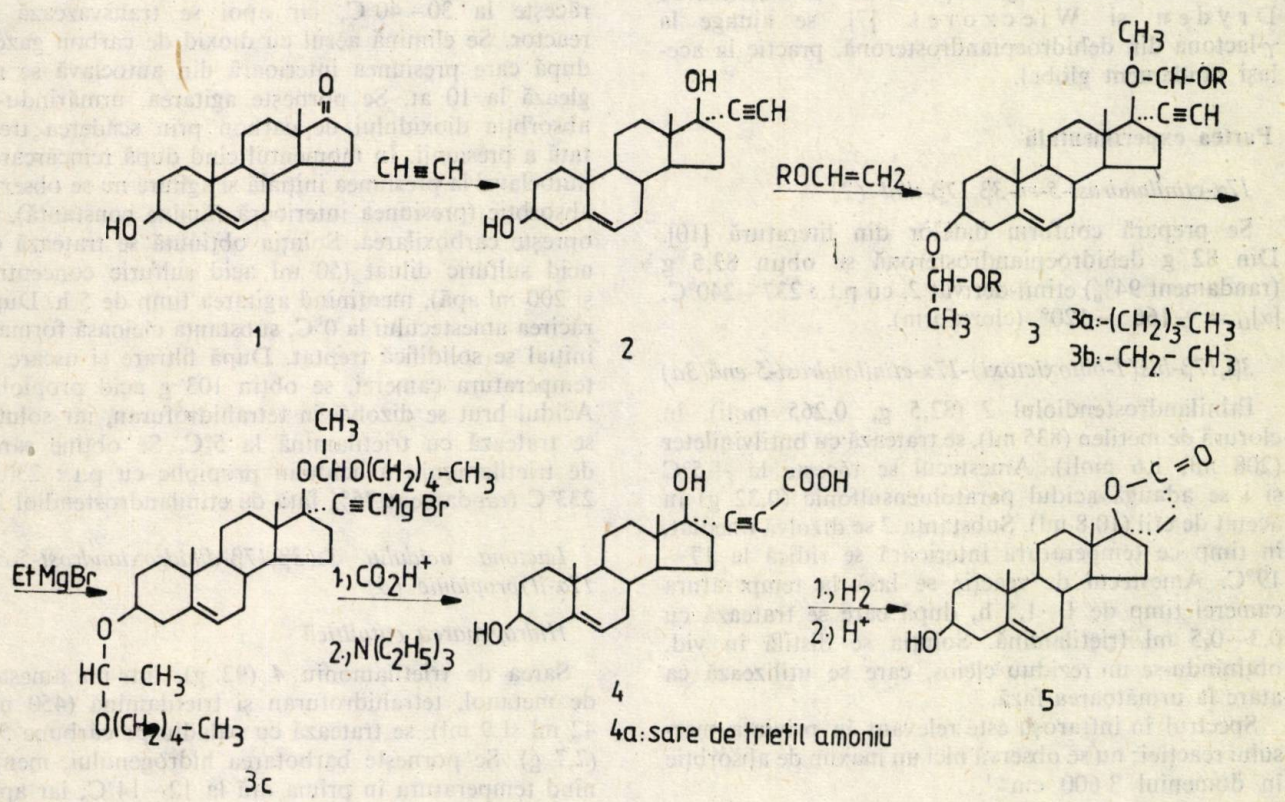
Prin urmare, se poate presupune că structura alchilvinileterului influențează semnificativ direcția transformărilor ce succed eterificarea. Lipsa unui maxim de absorbție corespunzător frecvenței O—H în spectrul în infraroșu al substanței *3b*, 17α-etinil-3β, 17β-*bis*(1-etoxietoxi)-androst-5-enă, confirmă protejarea hidroxililor din *2*, la fel ca și în cazul 3,17-*bis*(butoxietoxi)-derivatului *3a*.

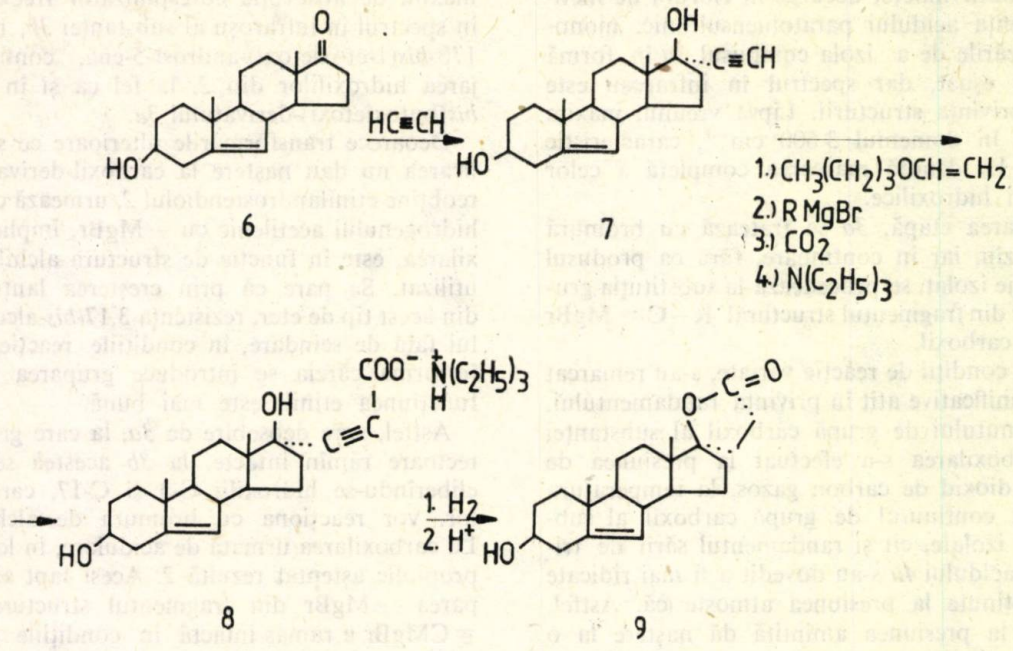
Deoarece transformările ulterioare ce succed eterificarea nu dau naștere la carboxil-derivatul *4*, ci se reobține etinilandrostendiolul *2*, urmează că înlocuirea hidrogenului acetilenic cu —MgBr, implicit și carboxilarea, este în funcție de structura alchilvinileterului utilizat. Se pare că prin creșterea lanțului alchilic din acest tip de eter, rezistența 3,17-*bis*-alcoxi-steroidului față de scindare, în condițiile reacției Grignard, în urma căreia se introduce gruparea —MgBr pe funcțiunea etinil, este mai bună.

Astfel, spre deosebire de *3a*, la care grupările protectoare rămîn intacte, la *3b* acestea se scindează, eliberîndu-se hidroxilii C-3 și C-17, care, la rîndul lor, vor reacționa cu bromura de alchilmagneziu. La carboxilarea urmată de acidulare, în locul acidului propiolic așteptat rezultă *2*. Acest fapt arată că gruparea —MgBr din fragmentul structural R—C ≡ ≡ CMgBr a rămas intactă în condițiile carboxilării, atît la presiune de 5—10 at, cît și la presiune atmosferică, iar în cursul acidulării practic toate grupările —MgBr se hidrolizează (atît de pe hidroxilii C-3 și C-17, cît și de pe gruparea etinil).

În continuare, prin transformări binecunoscute [7, 8] se prepară lactona acidului 3-(3β,17β-dihidroxi-androst-5-en-17α-il)propionic *5*, implicînd etapele: hidrogenarea legăturii triple din *4*, tratarea amestecului de reacție cu un acid mineral și izolarea lactonei obținute. Se observă că acidul propionic format intermediar nu se izolează.

În mod similar s-a preparat și lactona acidului 3-(3β, 17β-dihidroxi-B-nor-androst-5-en-17γ-il)propio-





nic *9*, pornind din B-nor-androst-5-en-3β-ol-17-ona *6*. Sinteza ei s-a descris în literatură, dar pe o cale complet diferită (17β, 20-epoxi-B-nor-androst-5-en-3β-ol-17-ona se condensează cu ester malonic, iar produsul obținut se supune decarboxilării sub presiune [9], fără ca substanța izolată să fi fost caracterizată detaliat din punctul de vedere al calității).

La ambele γ-lactone randamentele etapelor intermediare, etinilarea, formarea de sare de trietilamoniu și ciclizarea, sînt de peste 80%, randamentul global de la dehidroepiandrosteronă pînă la lactonă cifrîndu-se la 65%. Prin varianta de sinteză propusă, printr-un număr mai mic de etape față de metoda descrisă de Dryden și Wieczorek [7], se ajunge la γ-lactona din dehidroepiandrosteronă, practic la același randament global.

Partea experimentală

17α-etinilandrost-5-en-3β,17β-diol (2)

Se prepară conform datelor din literatură [10]. Din 82 g dehidroepiandrosteronă se obțin 83,5 g (randament 94%) etinil-derivat *2*, cu p.t.: 237—240°C, $[\alpha]_D = -166 \quad -120°$ (cloroform).

3β,17β-bis(1-butoxietoxi)-17α-etinilandrost-5-enă(3a)

Etinilandrostendiolul *2* (82,5 g, 0,265 moli), în clorură de metilen (835 ml), se tratează cu butilvinileter (208 ml, 1,6 moli). Amestecul se răcește la +5°C și i se adaugă acidul paratoluensulfonic (0,32 g) în acetat de etil (10,8 ml). Substanța *2* se dizolvă imediat, în timp ce temperatura interioară se ridică la 17—19°C. Amestecul de reacție se lasă la temperatura camerei timp de 1—1,5 h, după care se tratează cu 0,3—0,5 ml trietilamină. Soluția se distilă în vid, obținîndu-se un reziduu cleios, care se utilizează ca atare la următoarea fază.

Spectrul în infraroșu este relevant în privința mersului reacției; nu se observă nici un maxim de absorbție în domeniul 3 600 cm^{-1}.

Acidul 3-(3β,17β-dihidroxiandrost-5-en-17α-il)propiolic (sare de trietilamoniu) (4a)

Se prepară o soluție de bromură de etilmagneziu din magneziu (pilitură) 16,7 g, 0,686 moli), bromură de etil (66,8 ml, 0,895 moli) și tetrahidrofuran anhidru (250 ml). Soluția Grignard se picură timp de 10 min la soluția *3a* în tetrahidrofuran (210 ml), la 60°C. Amestecul se fierbe 3 h, iar apoi se menține timp de 6 h la 60—65°C. Produsul Grignard nu se izolează, ci se folosește ca atare la carboxilare.

Carboxilarea se efectuează într-o autoclavă cu agitare. Amestecul obținut după reacția Grignard se răcește la 30—40°C, iar apoi se transvazează în reactor. Se elimină aerul cu dioxid de carbon gazos, după care presiunea interioară din autoclavă se reglează la 10 at. Se pornește agitarea, urmărindu-se absorbția dioxidului de carbon prin scăderea treptată a presiunii. În momentul cînd după reîncărcarea autoclavei la presiunea inițială și agitare nu se observă absorbție (presiunea interioară rămîne constantă), se oprește carboxilarea. Soluția obținută se tratează cu acid sulfuric diluat (50 ml acid sulfuric concentrat și 200 ml apă), menținînd agitarea timp de 5 h. După răcirea amestecului la 0°C, substanța cleioasă formată inițial se solidifică treptat. După filtrare și uscare la temperatura camerei, se obțin 103 g acid propiolic. Acidul brut se dizolvă în tetrahidrofuran, iar soluția se tratează cu trietilamină la 5°C. Se obține sarea de trietilamoniu a acidului propiolic cu p.t.: 230—233°C (randament 75% față de etinilandrostendiol *2*).

Lactona acidului 3-(3β,17β-dihidroxiandrost-5-en-17α-il)propionic (5)

Hidrogenarea catalitică

Sarea de trietilamoniu *4* (92 g), într-un amestec de metanol, tetrahidrofuran și trietilamină (450 ml, 42 ml și 9 ml), se tratează cu paladiu pe cărbune 5% (7,7 g). Se pornește barbotarea hidrogenului, menținînd temperatura în prima oră la 12—14°C, iar apoi

la 20—23°C, pe o perioadă de 7—8 h. De obicei, după 7 h absorbția hidrogenului încetează. Se filtrează catalizatorul, iar soluția se tratează cu izopropanol (300 ml) și acid clorhidric concentrat (30 ml). Se separă un precipitat alb-cristalin voluminos.

Lactonizarea

Amestecul se încălzește pînă la solubilizarea totală, iar apoi se concentrează, lichidul distilat fiind completat în continuu prin picurarea a 600 ml apă direct în balonul de distilare. După adăugarea întregii cantități de apă, se continuă concentrarea pînă cînd temperatura de distilare se urcă la 85—90°C. Amestecul se lasă să se răcească la temperatura camerei. Precipitatul depus se filtrează, se spală cu apă și se usucă. Se obțin 63,5 g (randament 92%) γ-lactonă cu p.t.: 188—191°C, $[\alpha]_D = -90,5°$ (cloroform). Prin recristalizare din metanol apos rezultă cristale albe cu p.t.: 190—191°C.

17α-etinil-B-nor-androst-5-en-3β,17β-diol (7)

Se dizolvă naftalină în tetrahidrofuran (62 g în 300 ml) și soluția obținută se tratează cu sodiu metalic (12 g). În amestecul de culoare verde-închis se barbotează acetilenă pînă la schimbarea culorii la galben-deschis. Se adaugă 30 g B-nor-androst-5-en-3β-ol-17-ona *6* dizolvată în tetrahidrofuran anhidru. Se continuă barbotarea acetilenei pînă la terminarea reacției (control cromatografic în strat subțire), după care amestecul se tratează cu o soluție de clorură de amoniu 10%. Faza organică separată se concentrează, iar reziduul se tratează cu hexan sau eter de petrol, în vederea îndepărtării naftalinei și a altor produși secundari formați în cursul etinilării. Se obțin 29,4 g *7* (randament 89%) cu p.t.: 167—168°C, $[\alpha]_D = -170°$ (soluție etanolică 0,5%).

Acidul 3-(3β,17β-dihidroxi-B-nor-androst-5-en-17α-il)propiolic (sarea de trietilamoniu) (8)

25 g *7* în 250 ml clorură de metilen se tratează cu 62,5 ml butilvinileter și 0,06 g acid paratoluensulfonic în acetat de etil (3,25 ml). După prelucrare ca la *3a*, se obține 3β,17β-*bis*(1-butoxietoxi)-17α-etinil-B-nor-androst-5-ena sub forma unui ulei galben. Uleiul se tratează, după o prealabilă dizolvare în 100 ml tetrahidrofuran anhidru, cu soluția reactivului Grignard, obținut din 5 g magneziu, 18,7 ml bromură de etil și 75 ml tetrahidrofuran anhidru. După o fierbere de 8—9 h, amestecul de reacție se transvazează într-o autoclavă și se procedează la carboxilare în modul descris la prepararea compusului *4*. Acidul brut izolat dă naștere cu trietilamină la sarea de trietilamoniu, obținîndu-se 28 g sare (randament 75%) cu p.t.: 164—165°C.

Lactona acidului 3-(3β,17β-dihidroxi-B-nor-androst-5-en-17α-il)propionic (9)

Sarea de trietilamoniu *8* în metanol (150 ml), tetrahidrofuran (12,3 ml) și trietilamină (2,7 ml) se hidrogenează în prezența catalizatorului de paladiu pe cărbune (2,6 g). După terminarea hidrogenării, soluția filtrată de catalizator se tratează cu izopropanol (63 ml) și acid clorhidric concentrat (9 ml). După distilarea solvenților și completarea volumului cu apă (conform preparării *5*), se depune lactona brută (20 g, 96%). După recristalizare din metanol rezultă 16 g *9* cu p.t.: 254—258°C, $[\alpha]_D = -145°$ (cloroform).

Bibliografie

1. MILUTIN, S., SLOBODAN, M. și BORIS, R., Glas. Hem. Drus., **44**, 1979, p. 159.
2. OKUSHIMA HIRONI, NITTA ISSEI și HAYASKAWA SHUZO, Japan Kokai 7736658, 1977 (C.A., **87**, 1977, 168258 k).
3. CELLA, J. A., BROWN, E. A. și BURTNER, R. R., J. Org. Chem., **24**, 1959, p. 743.
4. CELLA, J. A. și TWEI, R. C., J. Org. Chem., **24**, 1959, p. 1 109.
5. CELLA, J. A. și KAGAWA, C. M., J. Amer. Chem. Soc., **79**, 1957, p. 4 808.
6. HODOȘAN, F. P., Brevet S.U.A. 3734938, 1973 (C. A., **79**, 1973, 42759 r).
7. DRYDEN HUGH și WIECZOREK, J., Brevet R. F. G. 1973 2238220 (C.A., **78**, 1973, 159989 m).
8. GEORG, A. și WEHRLI HANSULI, Brevet R.F.G., 2625723, 1976, (C.A., **86**, 1977, 121632 s).
9. HALDEN, K. G., Brevet S.U.A., 3300489, 1967 (C.A., **66**, 1967, 115887 z).
10. TOTH, E., KOVATSITS, M. și GÖRÖG, S., Brevet R.F.G., 1668615, 1973 (C.A., **79**, 1975, 79059 p).

Intrat în redacție: 11.XI.1985

brevete

PROCEDEU DE OBȚINERE A ACIZILOR ALIFATICI INFERIORI PRIN OXIDAREA CATALITICĂ A ALDEHIDELOR

Brevet R.S.R. nr. 87470

Prin procedeul descris în invenție, oxidarea are loc cu oxigen, la presiune normală, în instalații continue sau discontinue. Reacția de oxidare, folosește drept catalizatori combinații complexe heterodinucleare cu vanadiu și cupru, cu formula generală $CuVO(C_2O_4)_2 \cdot L \cdot H_2O$ sau $Cu_2VO(C_2O_4)_3 \cdot H_2O$, în care *L* reprezintă 2,2'-bipiridil, 1,10-fenantrolină.

Aplicarea invenției prezintă următoarele avantaje:

— utilizează catalizatori cu activitate superioară celor cunoscuți;

— permite realizarea oxidării aldehidelor mai puțin volatile fără presiune;

— permite realizarea oxidării cu siguranță sporită, datorită efectului de reducere a concentrației compușilor peroxidici, intermediari ai oxidării;

— prin utilizarea drept catalizatori a unor substanțe cu identitate bine definită, se controlează efectul catalitic al acestora;

— procedeul este aplicabil la o gamă variată de aldehide C_2-C_4 și izomeri.

Dosar nr. 111817
Data înregistrării: 05.08.83
Data publicării: 30.08.85
Int. Cl.[3]: C07C53/122// C07C53/124
Titular: Întreprinderea „Plafar", Orăștie

CORNELIA BEJAN
LIGIA STOICA
RODICA CĂTUNEANU
IOANA JITARU
GHEORGHE NEDELCU

Separarea recuperativă prin complexare a coloranților din băile de vopsire uzate

I. Complexarea coloranților azoici cu Al (III)

C. Z.: 677.842.004.86

Se studiază condițiile de separare recuperativă a unor coloranți azoici existenți în băile de vopsire uzate, prin complexare cu ionul Al(III). Aplicarea condițiilor optime găsite (consum de reactivi, pH precipitare și redizolvare) permite o recuperare de peste 95% a coloranților azoici din flotele uzate și refolosirea lor într-o nouă operație de vopsire. Structura complecșilor Al-colorant a fost studiată prin interpretarea deplasărilor frecvențelor de vibrație în IR și prin termogramele colorantului și complexului Al-colorant.

This paper studies the conditions of the recoverable separation of some azoic dyestuffs from used dye baths by complexing with Al (III) ion. The use of the optimal conditions obtained (reagents consumption, pH precipitation and resolution) makes possible the recovery of more than 95% of the azoic dyes from worn out baths and their recycling in a new dyeing cycle. The structure of the Al dyestuff compounds was studied by IR spectra and by thermo-gravimetric data on the dyestuff and on the Al-dyestuff complex.

Изучается рекупартивное разделение некоторых азокрасителей, существующих в исчерпанных ваннах крашения при помощи комплексования ионом Al (III). Внедрение найденных оптимальных условий (расход реактивов, pH осаждения и перерастворения) позволяет рекуперировать свыше 95% азокрасителей из исчерпанных ванн для повторного использования в процессе крашения. Структура комплексов. Al-краситель изучалася интерпретацией смещений частот вибрации в ИК области и с помощью термограмм красителя и комплекса Al-краситель.

Într-o lucrare anterioară [19], s-au prezentat rezultatele cercetării întreprinse în scopul separării recuperative prin flotație a coloranților din băile de vopsire uzate.

Avînd în vedere marea diversitate a coloranților și a concentrației lor în băile de vopsire uzate, nu este posibilă aplicarea unui singur procedeu de separare. În cadrul acestei lucrări, se studiază separarea prin complexare a unor coloranți din soluții reziduale.

Complexarea coloranților din soluții reziduale cu un cation metalic adecvat și utilizarea „lacurilor" rezultate într-o nouă operație de vopsire reprezintă o metodă simplă, cu randamente ridicate ale separării.

Majoritatea coloranților folosiți în vopsitorii, prin grupările funcționale pe care le conțin în moleculă, pot forma combinații complexe interne (chelați) cu cationi de metale tranziționale, sau din grupele principale, dar deficienți în electroni. Între generatorul de complex și ligandul organic se stabilește o covalență pură și o alta coordinativă, astfel încît se închide un ciclu stabil, iar complexul [1—9] format își pierde caracterul salin. Închiderea ciclului produce, adesea, o modificare de culoare (închiderea culorii) sau de solubilitate (micșorarea solubilității în apă), proprietăți cunoscute și utilizate de multă vreme în operația de „mordantare". Astfel, complecșii interni cu ioni de metale tranziționale ai ortohidroxoderivaților azoici au fost denumiți în vopsitorii „lacuri colorate", structura și stabilitatea lor la spălare și lumină fiind studiată și explicate de C i u g a e v (1907), W e r n e r (1909) și P f e i f e r (1911) [2].

Grupele funcționale din constituția coloranților, care se pot lega de cationul metalic complexant prin covalență pură (prin substituția hidrogenului), sînt grupările auxocrome: $-COOH$, $-SO_3H$, $=N-OH$, $-CONH_2$ care intensifică culoarea și determină, prin hidratare, solubilizarea colorantului în apă.

Grupele funcționale din constituția colorantului, care se pot lega de cationul metalic complexant prin covalență coordinativă, trebuie să posede la unul din atomi cel puțin un dublet electronic neparticipant [16—18] și pot fi: $-\ddot{N}H_2$, $>\ddot{N}H$, $\rightarrow N:$, $=\ddot{N}-$, $-\ddot{O}H$, $-\ddot{N}=\ddot{N}-$, $>C=\ddot{O}$, $-\ddot{S}-$, $-NO_2$.

Prof. dr. ing. CORNELIA BEJAN, conf. dr. ing. LIGIA STOICA, dr. ing. RODICA CĂTUNEANU, dr. chim. IOANA JITARU și dr. chim. GHEORGHE NEDELCU, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Grupările azoică, carboxilică, tionică, nitrică, nitrozo, sînt grupări cromofore, care sînt implicate, în general, în sisteme conjugate de duble legături ce determină apariția culorii.

În afară de grupările funcționale reactive, liganzii organici pot conține și grupări funcționale activatoare (ex. gruparea — SO_3H, —COOH), care au rolul de a mări reactivitatea grupărilor chelatizante.

Referitor la mecanismul reacției de chelatizare, literatura [10—15] menționează că, în ligandul cu două grupări funcționale identice, se produce, uneori, o tautomerizare a uneia din grupări, care permite legarea generatorului printr-o covalență pură și una coordinativă.

Teoretic, s-ar putea forma un număr nelimitat de combinații complexe interne între coloranții organici și cationii deficienți în electroni, totuși, o serie de factori limitează formarea chelaților:

a. *Stabilitatea ciclului* plan este maximă în cazul ciclurilor formate din 5 sau 6 atomi de carbon (conform tensiunilor în cicluri a lui Bayer). Pentru a se forma cicluri plane stabile în cazul complexului colorant — cation, grupările funcționale care îl generează trebuie, deci, să fie alăturate în moleculă (poziții orto în cazul grupărilor funcționale grefate pe nucleu benzenic, orto și peri în cazul grupărilor funcționale grefate pe nucleu de naftalină sau orice hidrocarbură aromatică cu nuclee benzenice condensate).

b. *Afinitatea generatorului* de complex pentru diferite grupări funcționale este limitată și, de multe ori, specifică. Astfel, Ni(II) se leagă chelatic îndeosebi de dioxime $\begin{matrix} \diagdown C=N-OH \\ | \\ \diagup C=N-OH \end{matrix}$, Cu(II) preferă gruparea fenolică, Co(III) se leagă chelatic de o grupă nitrozo $-N=O$ și fenolică alăturată, Al(III) se leagă de două grupări fenolice alăturate sau de o grupare carboxilică și una fenolică, Ag(I) preferă liganzi cu grupări aminice secundare sau terțiare.

În general se constată următoarele:

— cationii tranziționali cu configurații incomplete: Fe(II), Fe(III), Ni(II), Co(III), Cu(II) etc. formează legături covalent coordinative cu grupările funcționale ale liganzilor organici care conțin atomii de N, P, O, S cu perechi de electroni neparticipanți;

— cationii tranziționali cu configurație electronică completă: Cu(I), Ag(I), Zn(II), Cd(II), Hg(II) etc. formează complecși cu stabilitate mare a legăturilor M — N sau M — S (în care M = cation metalic);

— cationii grupei a III-a principale, îndeosebi Al(III), prezintă tendință de complexare mai pronunțată decît a celorlalți cationi din blocul *s* și *p* datorită deficitului în electroni și razei ionice mici.

Partea experimentală

Cercetările efectuate în cadrul acestei lucrări se referă la studiul complexării unor coloranți cu cationul Al(III), care — analog cationului Cr(III) utilizat în operația de mordantare — poate forma complecși octaedrici, prin utilizarea orbitalilor hibridizați sp^3d^2.

Alegerea ionului Al(III) ca generator de complex este justificată de ușurința cu care este precipitat $Al(OH)_3$ ($Ps = 1 \cdot 10^{-33}$) prin tratarea unei sări de Al(III) cu NH_3 sau hidroxid alcalin în intervalul de pH : 4—6,2.

Precipitatul de $Al(OH)_3$ este solubil în exces de hidroxid alcalin la $9{,}5 < p\text{H} < 11{,}9$. Din figura 1, rezultă că, precipitarea se poate considera completă în intervalul de pH 5—9. Precipitatul $Al(OH)_3$ este coloidal, voluminos și posedă o mare suprafață de contact, care favorizează adsorbția de ioni sau molecule, cu masă moleculară mare.

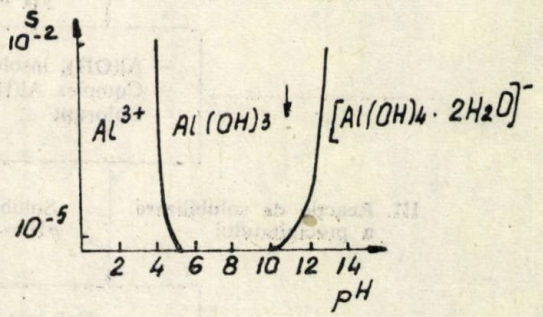


Fig. 1. Curba de solubilitate a $Al(OH)_3$.

Dacă într-o soluție de colorant, de exemplu orto hidroxobenzoic, se introduce cationul de Al(III) menținînd pH-ul la valorile 4—5, se poate forma un complex chelatic insolubil în apă. La creșterea pH-ului, între 5—9, poate precipita $Al(OH)_3$ coloidal, care va adsorbi fie complexul Al(III) — colorant, fie colorant necomplexat. Continuînd cu creșterea pH-ului peste valoarea 9, precipitatul de $Al(OH)_3$ se va solubiliza, trecînd în ionul tetrahidroxoaluminat: $[Al(OH)_4(H_2O)_2]^-$ — iar complexul Al(III) — colorant devenit instabil, eliberează parțial colorantul. Solubilizarea este totală în intervalul de pH = 9—12. Succesiunea de reacții este prezentată în schema 1.

În vederea separării prin complexare a coloranților existenți în flotele uzate rezultate din operația de vopsire, s-a studiat comportarea a 3 coloranți azoici, prin tratarea cu soluție de sulfat de Al(III), pe un interval de pH cuprins între 4 și 5.

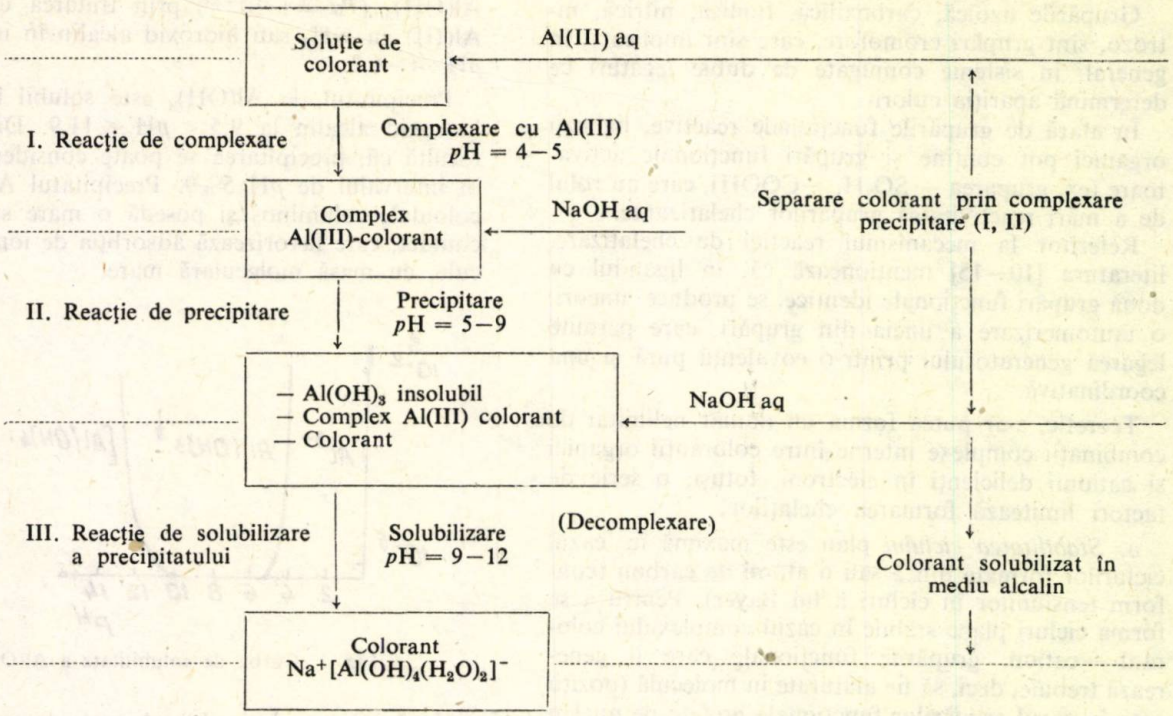
Modul de lucru

S-au preparat soluții apoase ale coloranților cu concentrație identică celei din băile de vopsire (C_0) și, respectiv, cu concentrații 1/10 C_0. Pentru fiecare soluție de colorant, s-a stabilit prin metoda spectrofotometrică (spectrofotometrul Spekol) la lungimea de undă a maximului de absorbție (λ max), variația absorbanței cu concentrația, trasîndu-se graficele $\varepsilon/f(c)$ [1].

S-au efectuat apoi precipitări prin complexarea colorantului din soluția cu concentrație 1/10 C_0, utilizînd cantități variabile de ioni Al(III) sub forma $Al_2(SO_4)_3$ sol. 10% și într-un interval de pH cuprins între 4 și 6.

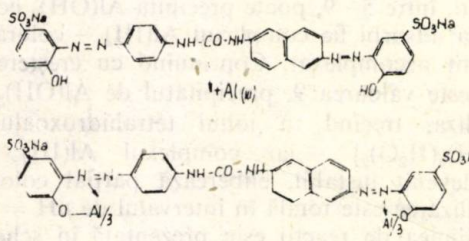
Eficiența precipitării colorantului s-a calculat cu relația:

$$R\% = \left(1 - \frac{\varepsilon_t}{\varepsilon_0}\right) 100 = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) 100$$

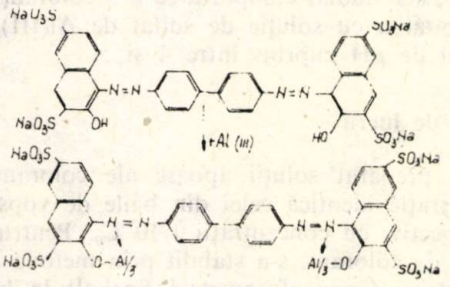


Schema 1

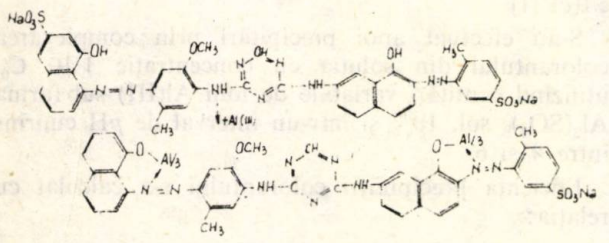
1. Rubiniu direct L2A



2. Albastru direct L5R



3. Roşu direct BNLL



Schema 2.

Formula colorantului şi structura propusă pentru complexul chelat Al–colorant.

unde:

ε_0, C_0 reprezintă absorbanţa, respectiv, concentraţia colorantului în soluţia iniţială;

ε_t, C_t — absorbanţa, respectiv, concentraţia în soluţia rămasă după precipitare.

Precipitatul separat în condiţiile optime de *p*H şi consum de ioni Al(III) s-a prelucrat corespunzător (spălare, filtrare, uscare) şi s-a analizat calitativ şi cantitativ. Pentru obţinerea unor informaţii suplimentare, s-au înregistrat spectrele în IR şi derivatogramele complecşilor şi coloranţilor (spectrofotometrul Specord, Derivatograf Q 1500 D).

Controlul *p*H-ului s-a realizat cu *p*H-metrul M V 85, cu electrod de sticlă şi calomel.

Rezultate şi discuţii

Colorantul Rubiniu direct L 2A, cu masa moleculară mare şi forma alungită a moleculei, prezintă o bună aderenţă la fibra textilă. Poziţia grupărilor azo în orto faţă de grupările fenolice este favorabilă formării de chelaţi, ceea ce rezultă din formula structurală propusă (poziţia 1, schema 2).

Colorantul Albastru direct L5R rezistent poate forma complex chelat prin cele două grupări azo şi grupările fenolice în poziţiile orto faţă de primele (poziţia 2, schema 2).

Colorantul Roşu direct BNLL rezistent poate forma complex chelat prin ultimul sistem cromofor, care conţine o grupare azo în poziţia orto faţă de gruparea fenolică (poziţia 3, schema 2).

În scopul elucidării condiţiilor de formare şi a structurii speciilor insolubile ce rezultă la tratarea soluţiilor apoase de colorant cu soluţie de Al(III), s-au efectuat precipitări în domeniul de *p*H = 4–5,

domeniu în care complexul colorant Al(III) are stabilitate maximă şi solubilitate minimă. Odată cu creşterea *p*H-ului la valorile 7—8 precipită $Al(OH)_3$, coloidal care adsoarbe pe suprafaţa sa, atît chelatul format, cît şi colorantul necomplexat.

Eficienţa reacţiilor de precipitare s-a stabilit prin metoda spectrofotometrică [19].

Pentru fiecare colorant, s-au preparat soluţii apoase cu concentraţiile C_0 : 1 g colorant, 1 g Na_2CO_3 şi 10 g NaCl/1 apă şi concentraţie 1/10 = C_0/1 apă.

S-a stabilit lungimea de undă a maximului de absorbţie şi variaţia absorbanţei cu concentraţia colorantului [19]; s-a efectuat apoi precipitarea prin complexare a colorantului din soluţia cu concentraţia 1/10 faţă de concentraţia iniţială, utilizînd cantităţi variabile de soluţie 10% $Al_2(SO_4)_3$, stabilindu-se cantitatea minimă de ioni Al(III) necesară precipitării colorantului în mediu slab acid, la *p*H = 4—5.

Datele experimentale privind eficienţa precipitării coloranţilor azoici testaţi, în funcţie de cantitatea de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ sînt prezentate în tabelul 1.

Se observă că ionul Al(III) complexează cel mai bine colorantul Albastru direct L5R, probabil datorită structurii sale.

Precipitarea este eficientă la *p*H = 4—6 şi nu este influenţată prea mult de creşterea excesului de ioni Al(III).

Se poate efectua o bună precipitare ($R > 96\%$) chiar la raport molar Al: colorant = 20 : 1. Aparent, excesul de Al(III) este mare, dar ţinînd seama de masele molare ($M_{Al} = 27$ $M_{colorant} \simeq 900$) consumul maxim este de 0,065 kg pentru 1 m³ apă uzată cu concentraţia în colorant de 10^{-1} kg.

Eficienţa precipitării în funcţie de *p*H s-a studiat menţinînd acelaşi raport molar Al(III): colorant, pe intervalul de *p*H între 4 şi 12 (reglare cu NaOH 20%).

Din rezultatele prezentate în tabelul 2, se observă că reglarea *p*H-ului peste 10 determină o scădere a eficienţei precipitării, datorită solubilizării în mediu alcalin, atît a complexului Al-colorant, cît şi a $Al(OH)_3$.

Precipitatele obţinute la condiţiile optime de *p*H şi consum de ioni Al(III), după prelucrarea corespunzătoare (spălare, filtrare, uscare) s-au analizat calitativ.

Analiza chimică calitativă a pus în evidenţă ionul Al^{3+} în reziduul rămas la arderea precipitatului (dizolvare şi reacţia de culoare cu aluminona).

Analiza cantitativă privind conţinutul în Al(III) al complexului s-a efectuat pentru colorantul Albastru direct L5R. S-a determinat Al(III) nereacţionat (prin titrare complexonometrică cu indicator PAN [1-(2-piridil azo)-2-naftol], iar, prin diferenţă faţă de Al(III) consumat, s-a stabilit raportul masic Al(III): colorant de 61 : 905, ceea ce revine la un raport molar Al: colorant de 2:1.

Pentru a obţine informaţii asupra structurii complexului colorant: Al(III), s-a interpretat spectrul în IR al complexului şi al colorantului.

În tabelul 3, se prezintă numerele de undă caracteristice semnalate în spectrul în IR al colorantului Albastru direct L5R şi al complexului cu Al(III) la *p*H = 4,25, raportul molar Al : colorant de 2:1.

În spectrul de vibraţie a colorantului apar cîteva benzi caracteristice:

— numerele de undă caracteristice vibraţiilor de valenţă C—C din benzenul orto substituit la 1 430, 1 490 şi 1 560 cm^{-1};

— numerele de undă caracteristice vibraţiilor de deformaţie în afara planului la benzenul substituit, la 740—780 cm^{-1};

— numerele de undă caracteristice vibraţiei de valenţă a grupării fenolice; 3 300—3 500 şi 1 200 cm^{-1};

Tabelul 1

EFICIENŢA PRECIPITĂRII COLORANŢILOR AZOICI LA CANTITĂŢI DIFERITE DE AL (III)

Nr.	Colorant C_0; *p*H iniţial; λ_{max}	Raport molar Al (III) : colorant	*p*H de complexare	Absorbanţa reziduală la λ_{max}	Concentraţia reziduală a colorantului C_n, g/cm³	Eficienţa precipitării, *R*,%
1	Rubiniu direct L2A rezistent $C_0 = 10^{-4}$ g/cm³ *p*H = 10,85 λ_{max} = 530 nm	100:1	4,1	0,055	$3,0 \cdot 10^{-6}$	97,00
		60:1	6,0	0,020	$1,2 \cdot 10^{-6}$	98,80
		50:1	5,5	0,025	$1,6 \cdot 10^{-6}$	98,40
		30:1	4,2	0,028	$1,65 \cdot 10^{-6}$	98,35
		20:1	4,2	0,030	$1,7 \cdot 10^{-6}$	98,33
2	Albastru direct L5R rezistent $C_0 = 10^{-4}$ g/cm³ *p*H = 11,7 λ_{max} = 580 nm	30:1	4,3	0	0	100
		20:1	4,3	0	0	100
3	Roşu direct BNLL $C_0 = 4,10^{-5}$ g/cm³ *p*H = 9,7 λ_{max} = 500 nm	50:1	4,0	0,013	$0,72 \cdot 10^{-6}$	96,2
		40:1	4,1	0,085	$5,12 \cdot 10^{-6}$	87,2
		30:1	4,2	0,009	$0,48 \cdot 10^{-6}$	98,8
		20:1	4,4	0,035	$1,76 \cdot 10^{-6}$	96,6

Tabelul 2

EFICIENȚA PRECIPITĂRII COLORANȚILOR AZOICI LA DIFERITE VALORI ALE *p*H-LUI

Nr.	Colorant C_0; *p*H; λ_{max}	Raport molar Al (III): colorant	*p*H de complexare	Absorbanța reziduală la λ_{max}	Concentrația reziduală a colorantului C_r, g/cm³	Eficiența precipitării, *R*, %
1	Rubiniu direct L2A rezistent $C_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ g/cm³ *p*H = 10,85 λ_{max} = 530 nm	50:1	5,5	0,025	$16 \cdot 10^{-6}$	99,4
		50:1	7,6	0,003	$3 \cdot 10^{-7}$	99,7
		50:1	8,1	0,006	$66 \cdot 10^{-7}$	99,4
		50:1	9,5	0,02	$1,2 \cdot 10^{-5}$	98,2
		50:1	10	0,342	$2,22 \cdot 10^{-3}$	77,6
2	Roșu direct BNLL $C_0 = 4 \cdot 10^{-5}$ g/cm³ *p*H = 9,7 λ_{max} = 500 nm	30:1	4,2	0,003	$0,48 \cdot 10^{-6}$	99,3
		30:1	6,1	0,006	$0,32 \cdot 10^{-6}$	99,2
		30:1	9,1	0,023	$1,35 \cdot 10^{-6}$	
		30:1	11,2	1,500	$40 \cdot 10^{-5}$	0
3	Albastru direct L5R rezistent $C_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ g/cm³ *p*H = 11,7 λ_{max} = 580 nm	30:1	4,3	0	0	100
		30:1	4,8	0	0	100
		30:1	6,2	0	0	100
		30:1	10,0	0,057	$0,07 \cdot 10^{-5}$	99,0

— numerele de undă caracteristice vibrației de valență a grupării azo, 1 550—1 610 cm^{-1}.

În spectrul de vibrație a combinației Al-colorant, toate aceste benzi apar, fie mult lărgite, ca rezultat al suprapunerii mai multor benzi, fie deplasate spre valori mai joase (dovada coordinării colorantului la aluminiu, prin azotul grupării azo și prin oxigenul grupării OH (domeniile frecvențelor 1 500—1 550, respectiv, al frecvențelor 1 100—1 200 și 3 300—3 400 cm^{-1}).

Se semnalează, de asemenea, apariția în spectrul în IR a combinației complexe Al-colorant a unei benzi intense la 1 630 cm^{-1}, bandă care lipsește în spectrul colorantului liber și care este caracteristică vibrațiilor de deformare δ_{OH} a covalenței O—H din apa coordinată de Al(III).

Informații suplimentare s-au obținut prin interpretarea derivatogramelor coloranților și complecșilor chelați cu Al(III), la *p*H-ul optim de precipitare. În figura 2, se prezintă derivatogramele colorantului Albastru rezistent L5R și ale complexului cu Al(III).

Se remarcă o pierdere masivă de apă la o temperatură de 110°C, care se datorește umidității higroscopice a chelatului care a fost uscat la 50—60°C. pentru a evita eliminarea apei de coordinație slab legată în acești chelați.

Termogramele sînt total deosebite de termograma $Al(OH)_3$, în care eliminarea apei apare la temperaturi mai mari (~ 300°C), ceea ce pledează pentru o formare de complecși Al(III)-colorant.

Cercetările efectuate au pus în evidență formarea de complecși chelați ai coloranților Rubiniu direct, Roșu direct și Albastru rezistent L5R cu Al(III)

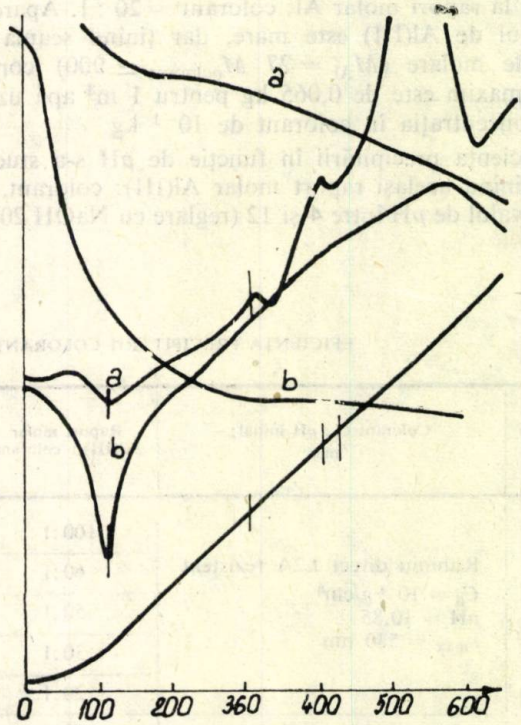
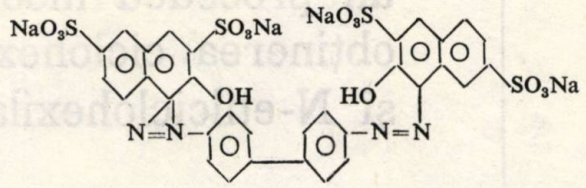


Fig. 2. Derivatograma colorantului Albastru rez. L5R (*a*) și a complexului Al-colorant (*b*).

la *p*H = 4,2, cu posibilități de recuperare a coloranților din băile de vopsire uzate. Separarea prin decantare a speciilor insolubile, urmată de solubilizarea în NaOH 40% permite reutilizarea coloranților într-o nouă operație de vopsire. Prezența $[Al(OH)_4(H_2O)_2]^-$ în soluțiile alcaline rezultate după solubilizare nu afectează operația de vopsire.

Tabelul 3

BENZI DE ABSORBȚIE ÎN IR PENTRU COLORANTUL ALBASTRU DIRECTL- 5R ȘI COMPLEXUL Al-COLORANT.



Colorant		Complex Al-Colorant	
număr de undă, cm^{-1}	atribuire probabilă	număr de undă, cm^{-1}	atribuire probabilă
630—655 intens medie scindată 730—750 medie scindată	vibrații de deformație în afara planului ale ciclului benzenic substituit	760, medie scindată largă	vibrația de deformație în afara planului la ciclul benzenic substituit
800—820—860—890		880 slab scindată largă	
950 slabă 980 umăr 1020 intensă ascuțită	vibrația gr. SO_3Na	950 slabă	vibrația gr. SO_3Na
1050—1070 intensă ascuțită	vibrația de valență a C—OH fenolic	1090 intensă largă	vibrația de valență a C—OH complexată cu Al
1140—1200 intensă largă	vibrația de valență a O—H fenolic	1180 intensă largă	vibrația de valență a —OAl/3
1320—1380 medie ascuțită	vibrația de deformație a O—H fenolic	1380	vibrația de deformație a O—Al/3
1420—1490—1500 medie ascuțită	vibrația de valență C—C din benzenul substituit intensificată de conjugare cu gruparea —N = N—	1420—1480	vibrația valentă C—C din benzen, conjugată cu gruparea azo
1570—1610—1640 medie ascuțită	vibrația de valență a grupării —N = N—	1650—1670 (umăr)	vibrația valentă N = N deplasată datorită complexării cu Al
		2130—2400	către mare
3300—3500 intensă largă	vibrația de valență OH asociat	3200—3600 largă intensă	vibrație de valență OH asociat

Bibliografie

1. GRINBERG, A. A.,,Introducere în chimia combinațiilor" complexe, (trad. l. rusă) Ed. Tehnică, București, 1957.
2. CIUGAEV, L. A.,,Structura chimică a combinațiilor complexe" Cb. I. Petersburg, 1914.
3. BUSEV, A. I. și POLIANSKI, N. G. ,,The Uses of Organic Reagents in Inorganic Analyses", Pergamon Press., New-York, 1960.
4. PRIBIL, K.,,Complexonii în chimia analitică", trad. l. cehă. Ed. Tehnică, București, 1961.
5. MORISON, G. H., și FREISER, H. ,,Solvent Extraction in Analytical Chemistry". Ed. Wiley, New York, 1957.
6. SANDELL, E. B. ,,Colorimetric Determination of Traces of Metals" Ed. Interscience, New York, 1959.
7. KOLTHHOFF, I. M. și ELVING, P. J.,,Treatise in Analytical Chemistry" Ed. Interscience, New York, 1963.
8. DUVAL, G. ,,Traite de mycroanalyse minerale". Ed. Scientifique International, Paris, 1954.
9. * * * ,,Organische Reagenizien fur die anorganische Analyse", Merck, D. G. Davimstadt Weinshems Verlag Chemie, 1966.
10. MOORE, F. L. ,,Liquid — Liquid Extraction with High Molecular Weight Dimeires". U.S.ST. Energ. Commons. NAS-NS-3101, 1960.
11. WELCHER, F. Y. ,,Organic Analytical Reagents". Ed. Van Nostrand New York, 1946.
12. SCHWARTZENBACH, G. și INVING, A. ,,Complexonometric Titrations". Interscience Publ. New York, 1957.
13. RAY, P. și CHATTOPADHYA, A. K. Z. Anorg. Chem., 165, 1928, p. 99.
14. BREZEANU, M. și SPACU, P. ,,Chimia combinațiilor complexe" Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1974.
15. RALEA, R. și POPA-RANG, A. ,,Chimia și structura combinațiilor complexe", Ed. Didactică și Pedagogică, București 1965.
16. NENIȚESCU, C. D. ,,Chimie organică", II. Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1974, p. 446.
17. ZIMMERMANN, M. Photometric Metal and Water Analyses Stuttgart Wissonschaftliche Verkagsgesellschaft MBH, 1962.
18. CHARLOT, G.,,L'analyse qualitative et les reactions en solutions". Ed. Masson, Paris, 1963.
19. STOICA, L., CĂTUNEANU, R. BEJAN, C. și ILIESCU, E. Rev. Chim. București, 37, 1987 nr. 1, p. 20.

Intrat în redacție: 23.IX.1986

ANTON BUZAS
CORNEL FĂGĂRĂȘAN
TRAIAN TUDOR

Amonoliza reductivă a fenolului — un procedeu modern pentru obținerea ciclohexilaminei și N-etilciclohexilaminei

C. Z.: 547:553.2:547.562.1

Se descrie sinteza combinată a ciclohexilaminei și a N-etil-ciclohexilaminei prin amonoliza reductivă a fenolului și etanolului. Procesul se conduce în flux continuu, la parametri moderați, cînd se realizează o conversie practic cantitativă a fenolului. Sinteza este favorizată de ridicarea moderată a temperaturii și presiunii, după cum rezultă din analiza funcțiilor termodinamice aplicate la reacțiile de aminoliză reductivă a fenolului. În condițiile descrise metoda de sinteză combinată se efectuează în condiții economice avantajoase.

The paper describes the combined synthesis of cyclohexylamine and N-ethylcyclohexylamine by the ammonolysis of the phenol and of the ethanol. The continuous flow process with moderated parameters led to the complete conversion of the phenol. The synthesis is helped by a moderate temperature and pressure raise, as the analysis of the thermal and thermodynamic functions applied to the reducing ammonolysis reactions of the phenol shows. The combined synthesis method takes place in advantageous economical conditions.

Описывается комбинированный синтез циклогексиламина и N-этил-циклогексиламина восстановительным аммонолизом фенола и етанола. Процесс ведется в непрерывном режиме, при умеренных параметрах, когда реализуется практически количественная конверсия фенола. Синтезу благоприятствует умеренное повышение температуры и давления, как следует из анализа термодинамических функций, приложенных для реакций восстановительного аминолиза фенола. В заданных условиях, метод комбинированного синтеза ведется в экономически выгодных условиях.

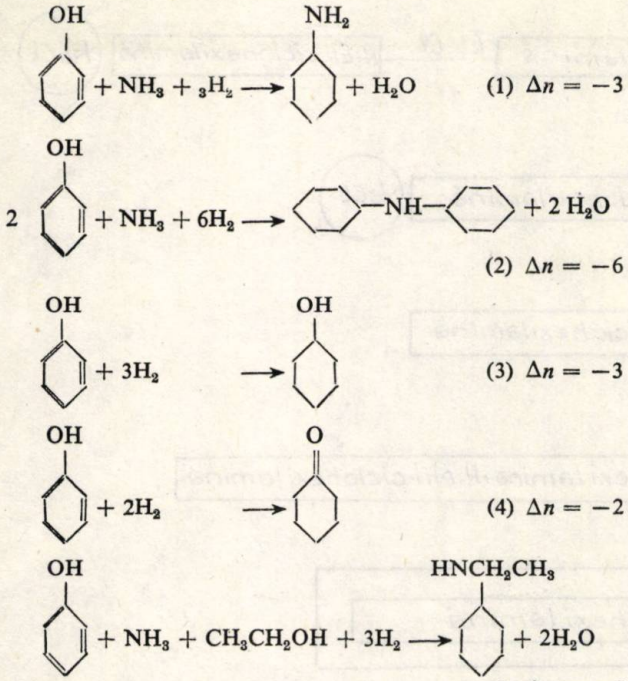
Evoluția procedeelor de sinteză pentru fenol — în primul rînd aplicarea sintezei bazate pe cumen —, a permis reducerea continuă a prețului de cost, care (în S.U.A. în perioada 1960—1970 a înregistrat o scădere pe jumătate, ajungînd la 209 $/t [1]), fapt ce a contribuit la extinderea folosirii fenolului ca intermediar în diverse sinteze pentru combinații aliciclice concurînd ciclohexanul.

Ciclohexilamina se obține prin amonoliza ciclohexanolului, care la rîndul său provine din fenol prin hidrogenare. N-etilciclohexil amina se fabrică în mod clasic prin alchilarea ciclohexilaminei cu clorură de etil. Inconvenientul major al acestei metode reprezintă cantitatea relativ mare (0,5 t/t) de NaCl, deșeu care se obține în paralel cu N-etilciclohexilamina.

Lucrări anterioare au dovedit posibilitatea obținerii N-etilciclohexilaminei în condiții rentabile, prin alchilarea catalitică a ciclohexilaminei [2] sau amonoliza catalitică simultană a ciclohexanolului și etanolului, cînd rezultă ciclohexilamina și N-etilciclohexilamina sau numai N-etilciclohexilamina [3], prețul de cost antecalculat fiind și în acest caz sub nivelul celui actual. Extinderea cercetării asupra aplicării fenolului ca materie primă a condus la elaborarea unei tehnologii noi pentru cei doi intermediari. Prin raționament teoretic și date empirice, s-a formulat un ansamblu de opt reacții probabile (schema 1), asupra cărora s-au efectuat calcule termochimice și termodinamice. Combinarea amonolizei cu hidrogenarea s-a dovedit avantajoasă, întrucît apare o compensare internă, în urma căreia efectul termic rezultant este micșorat față de hidrogenare, ceea ce simplifică exploatarea reactorului. Variația energiei libere de reacție la 473 K indică posibilitatea realizării relativ ușoare a tuturor reacțiilor (fig. 1), cu posibilitate mai mare, însă, pentru produsele secundare — diciclohexilamină și trietilamină. Constantele de echilibru termodinamice (fig. 2) calculate pentru intervalul de temperatură 273—773 K prezintă în ansamblu o scădere cu creșterea temperaturii; cele mai sensibile sînt reacțiile de formare a diciclohexilaminei, N-etilciclohexilaminei, ciclohexilaminei și ciclohexanolului. În ceea ce privește presiunea, se poate afirma că intervine asupra a cinci reacții, care decurg cu variație de volum, proporțional cu mărimea variației, dar, față de temperatură este factor secundar.

Analiza funcțiilor termodinamice confirmă posibilitatea realizării reacțiilor de amonoliză reductivă a fenolului, cu precizarea că sistemul în sine nu prezintă

Ing. ANTON BUZÀS și ing. CORNEL FĂGĂRĂȘAN, Institutul de Cercetări Produse Auxiliare Organice — Mediaș.
Ing. TRAIAN TUDOR, Centrala Industrială de Produse Anorganice, Rîmnicu-Vîlcea.



(1) $\Delta n = -3$

(2) $\Delta n = -6$

(3) $\Delta n = -3$

(4) $\Delta n = -2$

(5) $\Delta n = -3$

$$CH_3CH_2OH + NH_3 \longrightarrow CH_3CH_2NH_2 + H_2O$$

(6) $\Delta n = 0$

$$2\ CH_3CH_2OH + NH_3 \longrightarrow (CH_3CH_2)_2NH + 2H_2O$$

(7) $\Delta n = 0$

$$3\ CH_3CH_2OH + NH_3 \longrightarrow (CH_3CH_2)_3N + 3H_2O$$

(8) $\Delta n = 0$

Schema 1. Aminarea reductivă a fenolului. Ansamblul de reacţii probabile.

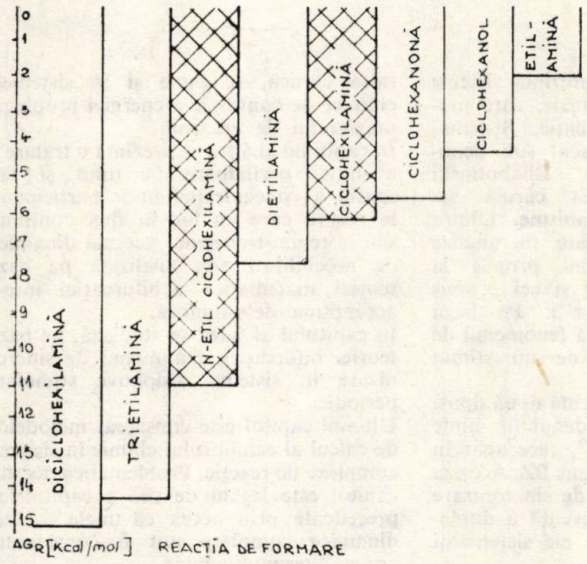


Fig. 1. Aminarea reductivă a fenolului. Variaţia energiei libere de reacţie la 473 K.

o selectivitate convenabilă, apoi că este avantajoasă aplicarea temperaturii şi presiunii la un nivel moderat şi sistemul nu trebuie condus la echilibru.

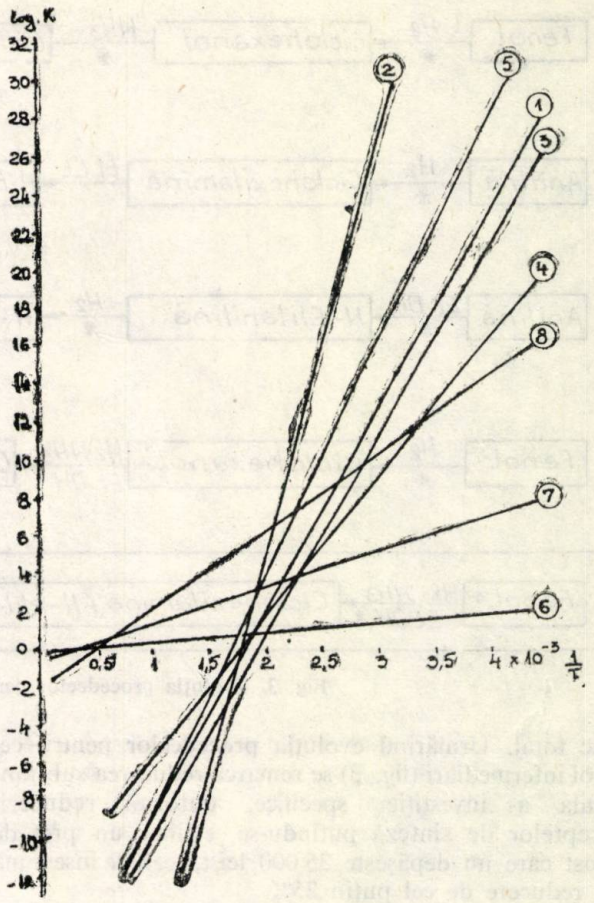


Fig. 2. Amonoliza reductivă a fenolului. Variaţia constantelor de echilibru cu temperatura.

Testele efectuate pe un catalizator bifuncţional de deshidratare—hidrogenare, în condiţii de pilot cu regim de funcţionare continuă, au arătat importanţa majoră a temperaturii. Al doilea parametru ce permite influenţarea raportului ciclohexilamină/diciclohexilamină îl constituie raportul molar dintre amoniac şi fenol. Mai puţin importante apar presiunea şi timpul de contact. Realizarea combinată a amonolizei etanolului şi fenolului este mai avantajoasă decît amonoliza fenolului, întrucît compoziţiile obţinute sînt lipsite de fenol, ciclohexanonă, ciclohexanol şi diciclohexilamină, — sau aceşti componenţi nedoriţi apar în cantităţi mici (urme) (ceea ce simplifică mult partea de separare şi permite obţinerea de produse pure). Pe de altă parte aceştia se pot lua ca amestec de fenol—etanol, situaţie în care se simplifică traseele şi condiţiile de stocare a fenolului. Se obţine la o trecere amestec ce conţine aproximativ în părţi egale ciclohexilamina şi N-etilciclohexilamina. Dacă se solicită numai N-etilciclohexilamina, se poate recircula integral ciclohexilamina cu scăderea corespunzătoare a fenolului alimentat — fără să se modifice performanţele reacţiilor.

În concluzie, se poate afirma că este deosebit de avantajoasă realizarea sintezei combinate a ciclohexilaminei şi N-etilciclohexilaminei prin amonoliză reductivă a fenolului şi etanolului în flux continuu, la parametri moderaţi, cînd se converteşte fenolul prac-

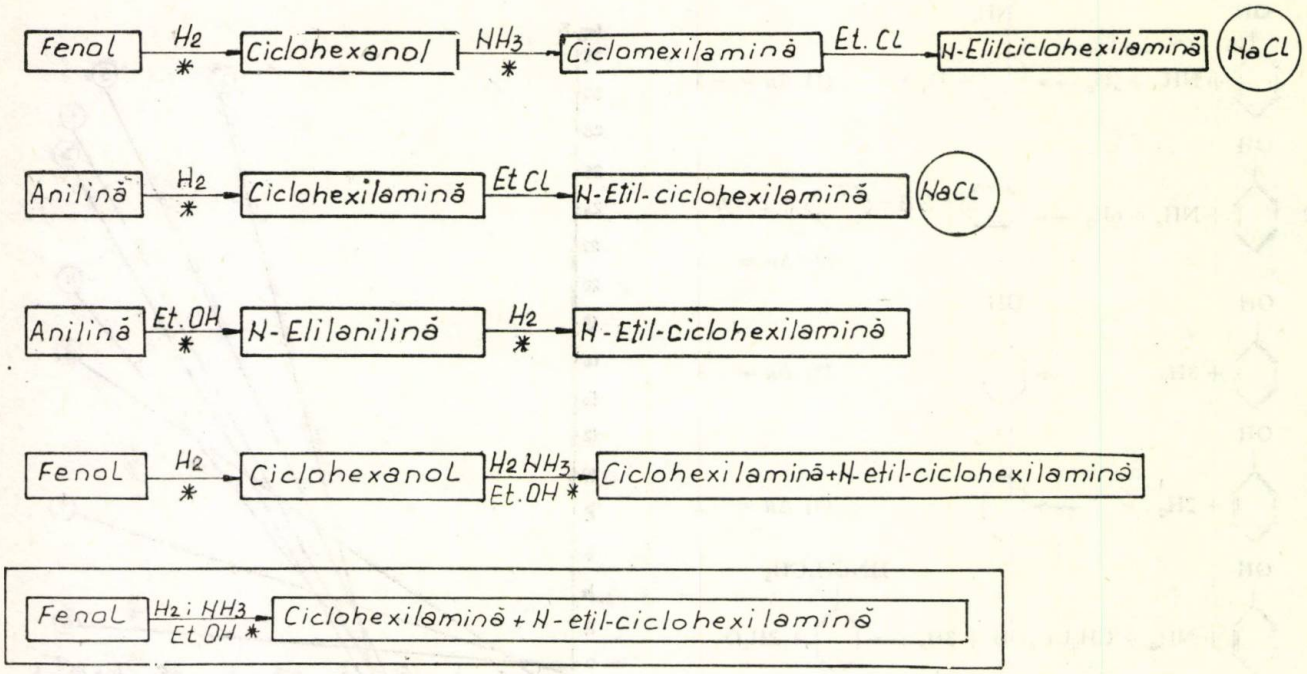


Fig. 3. Evoluţia procedeelor pentru CHA şi NECHA (bază aromatică).

tic total. Urmărind evoluţia procedeelor pentru cei doi intermediari (fig. 3) se remarcă reducerea substanţială a investiţiei specifice, datorită reducerii treptelor de sinteză putîndu-se estima un preţ de cost care nu depăşeşte 35 000 lei/t, ceea ce înseamnă o reducere de cel puţin 25%.

Bibliografie

1. PREISICH. M. ,,Vegyipari termékek''. M. K. Budapesta, 1974.
2. BUZÁS, A. şi colab.: Brevet R.S.R. nr. 86262, 1982.
3. BUZÁS, A. şi colab.: Brevet R.S.R. nr. 88697, 1985.

Intrat în redacţie: 16.XII.1986

recenzii

D. CARTIANU: Synchronization Phenomena in Reaction-Diffusion Systems **Fenomene de sincronizare în sisteme de reacţie — difuziune.** Teubner — Texte zur Physik, vol. 8, BSB B. G. Teubner Verlagsgesellschaft Leipzig, 1986, 283 pag.

Cartea se înscrie în seria modernă de lucrări consacrate fenomenelor dinamice de neechilibru în sisteme chimice.

În ultimele decenii, studiile unor astfel de fenomene sînt reunite în fizica modernă sub denumirea de ,,Sinergetică''. Această denumire a fost sugerată de H. Haken în 1970 pentru un domeniu interdisciplinar de cercetare consacrat cooperării între părţile individuale ale unui sistem care produce structuri macroscopice spaţiale, temporale sau funcţionale în procese deterministe sau stocastice. Volumul de faţă este consacrat unei teorii a sincronizării pentru fenomene neliniare ca oscilaţii, multistabilitate, autoorganizare spaţială etc., care apar în sisteme de reacţie chimică cuplate cu difuziune. Avînd la bază lucrări originale ale autorului şi folosind o bibliografie extinsă, cartea este organizată în 7 capitole. După o introducere generală, în capitolul al 2-lea se prezintă sisteme de reacţie cuplate cu difuzie, care prezintă fenomene de oscilaţie. Sistemul devenit clasic este cunoscut sub denumirea de reacţie Belousov — Zhabotinski (BZ), pentru modelarea căruia s-a propus o serie de mecanisme. Dintre acestea, cele mai utilizate în analize teoretice sînt mecanismul propus la Bruxelles (,,Brusselator'') şi cel propus la Oregon (,,Oregonator''). Pe baza primului model, se discută fenomenul de sincronizare determinat de un stimul sinusoidal de reactant.

În capitolul al 3-lea se discută două tipuri de structuri disipative, denumite unde de fază şi unde ,,trigger'', care apar în sistemul de reacţie-difuziune BZ. Acestea sînt tratate ca fenomene de sincronizare de fază şi, respectiv, frecvenţă a domeniilor adiacente oscilante ale sistemului de reacţie.

Capitolul al 4-lea este consacrat eficienţei energetice a proceselor chimice oscilante, definită ca o reducere a disipării în comparaţie cu starea staţionară. Ca exemplu, se calculează eficienţa energetică pentru două modele cinetice ale unei reacţii biochimice oscilante. Similar problemei ciclului Carnot în termodinamica clasică, se pune şi în sistemele chimice de conversie a energiei problema maximului de eficienţă.

În capitolul al 5-lea se prezintă o tratare a evoluţiei oscilatoare în timp şi / sau spaţiu a concentraţiei unor participanţi la reacţii care au loc în flux continuu sau în regim tranzient. Această dinamică de neechilibru este analizată pe baza teoriei matematice a bifurcaţiei într-o accepţiune deterministă.

În capitolul al 6-lea se studiază, pe baza teoriei bifurcaţiei, fenomenul de sincronizare în sisteme disipative stimulate periodic.

Ultimul capitol este consacrat metodelor de calcul al echilibrului chimic în sisteme complexe de reacţie. Problematica acestui capitol este legată de cea a capitolelor precedente prin aceea că unele sisteme dinamice complexe pot fi considerate ,,quasi''-termodinamice.

Cartea prezintă un domeniu de cercetare modern, şi arată cît de fertile sînt concepte ca oscilaţii şi unde chimice dinamică de neechilibru şi structuri disipative. Se adresează chimiştilor fizicieni, chimiştilor şi inginerilor chimişti angrenaţi în cercetări interdisciplinare.

D. GEANĂ

RODICA STOICA
MIRCEA GEANĂ
ANCA VAIS
EUGEN BELIZARIE
AURELIA PISCUREANU
VASILICA CRĂCIUN
BRUNO ALBRECHT
GHEORGHE IONESCU
VIRGIL STĂNCIULESCU

Modernizarea instalației de nonilfenol și dodecilfenol

C.Z.: 547.562.4

Se prezintă tehnologiile de obținere a nonilfenolului și dodecilfenolului. Răspunzînd cerințelor actuale de modernizare a instalațiilor, de reducere a consumurilor, se evidențiază un exemplu de analiză, cercetare, proiectare și introducere în instalațiile în funcțiune a îmbunătățirilor tehnologice.

The processes describe nonylphenol and dodecylphenol production. Meeting the present demands for plants revamping and reduction of consumptions, an example is given with regard to the analysis, research, design and implementation of process improvements in the operating plants.

Представлены технологии получения нонилфенола и додецилфенола. Отвечая современным требованиям модернизации установок сокращения расходов, выявляется пример анализа, исследования, проектирования и введения технологических улучшений в работающие установки.

Dezvoltarea industriei chimice românești și a bunurilor de consum a impus obținerea de detergenți adecvați condițiilor moderne de viață, de produse pe bază de substanțe tensioactive necesare proceselor de sinteză și prelucrare a fibrelor sintetice, materialelor plastice, pentru pielărie, auxiliari pentru industria minieră, industria extractivă și de prelucrare a țițeiului, industria medicamentelor, prelucrarea suprafețelor metalice și pentru condiționarea pesticidelor.

Toate aceste produse necesită și substanțe tensioactive neionice pe bază de nonilfenol. De asemenea, importante cantități de nonilfenol sînt utilizate pentru obținerea unor antioxidanți pentru cauciuc. Un alt domeniu important, cel al aditivilor de uleiuri, consumă nonilfenol și dodecilfenol.

În țara noastră, se fabrică nonilfenol și dodecilfenol din anul 1977, pe baza unui procedeu discontinuu.

Procedeul discontinuu constă din alchilarea în cataliză omogenă a fenolului cu olefine (nonenă și dodecenă), în prezența catalizatorului acid dodecilbenzensulfonic, neutralizarea catalizatorului, separarea componenților alchilatului prin rectificare sub vid și defenolarea nonenei și a dodecenei nereacționate (fig. 1 și 2).

Aplicarea la scară industrială a procedeului discontinuu a scos în evidență o serie de dezavantaje, unele fiind inerente fluxurilor discontinue, ca: productivitate scăzută, inconstanța parametrilor procesului, durate mari ale fazelor tehnologice, cu implicații asupra calității produselor finite.

Preccupările cercetătorului, proiectantului și beneficiarului s-au orientat spre punerea la punct a unui procedeu continuu pentru sinteza alchilfenolilor în cataliză eterogenă.

Un program intensiv a permis cercetări în paralel la scară de micropilot, pilot și industrială (pe instalația în funcțiune).

Studiul cinetic al reacției de alchilare a fenolului cu nonenă sau dodecenă a avut drept scop selecționarea catalizatorului și stabilirea parametrilor optimi: viteză volumică, raport molar fenol/olefină, temperatură, presiune.

S-au reținut catalizatorii de tip aluminosilicat și schimbători de ioni Vionit CS3C, după care, pe baza cercetărilor la nivel industrial, s-a selectat catalizatorul Vionit CS3C.

În figura 3, se prezintă influența vitezei volumice a reactanților asupra conversiei și în figura 4, variația conversiei cu temperatura. Se observă o scădere ușoară a conversiei cu creșterea vitezei volumice pînă la un palier la viteze de 0,5—1,3 ml/h reactanți/ml catalizator.

Dr. ing. RODICA STOICA Centrala Industrială de Coloranți, Lacuri și Detergenți — București.

Ing. MIRCEA GEANĂ, ing. ANCA VAIS și ing. EUGEN BELIZARIE, Institutul de Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Industria Chimică — București.

Ing. AURELIA PISCUREANU, ing. VASILICA CRĂCIUN și ing. BRUNO ALBRECHT, ICECHIM — București.

Ing. GHEORGHE IONESCU și maistru VIRGIL STĂNCIULESCU, Combinatul Petrochimic — Brazi.

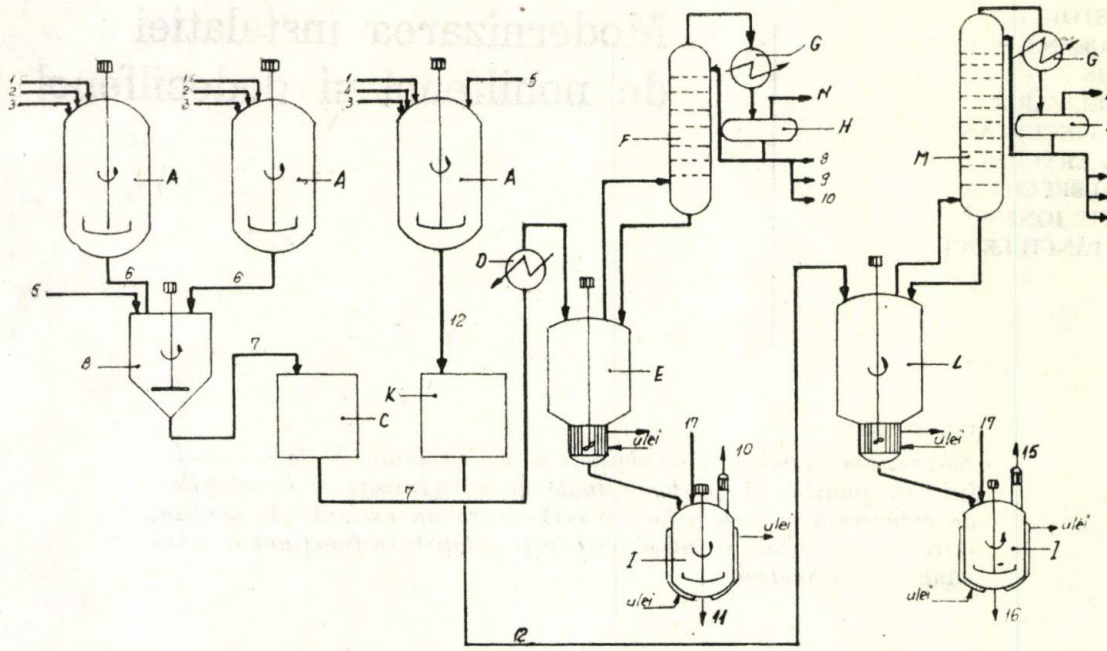


Fig. 1. Instalaţia nonilfenol şi dodecilfenol – procedeu discontinuu:

1–fenol; *2*–nonenă; *3*–acid dodecilbenzen sulfonic; *4*–dodecenă; *5*–dodecenă; *6*–nonilfenol brut; *7*–alchilat neutralizat; *8*–nonenă; *9*–fenol; *10*–nonilfenol; *11*–reziduu şi nonilfenol; *12*–alchilat brut (dodecilfenol); *13*–amestec ternar; *14*–fenol; *15*–dodecilfenol; *16*–reziduuri dodecilfenol; *17*–mtorină; *A*–reactor alchilare; *B*–vas neutralizare; *C*–vas stocare nonilfenol; *D*–preîncălzitor; *E*–blaz distilare nonilfenol; *F*–coloană separare; *G*–condensator; *H*–vas reflux; *I*–vas de distilare reziduuri; *K*–vas de stocat dodecilfenol; *L*–blaz distilare dodecilfenol; *M*–coloană de separare; *N*–legătură vid.

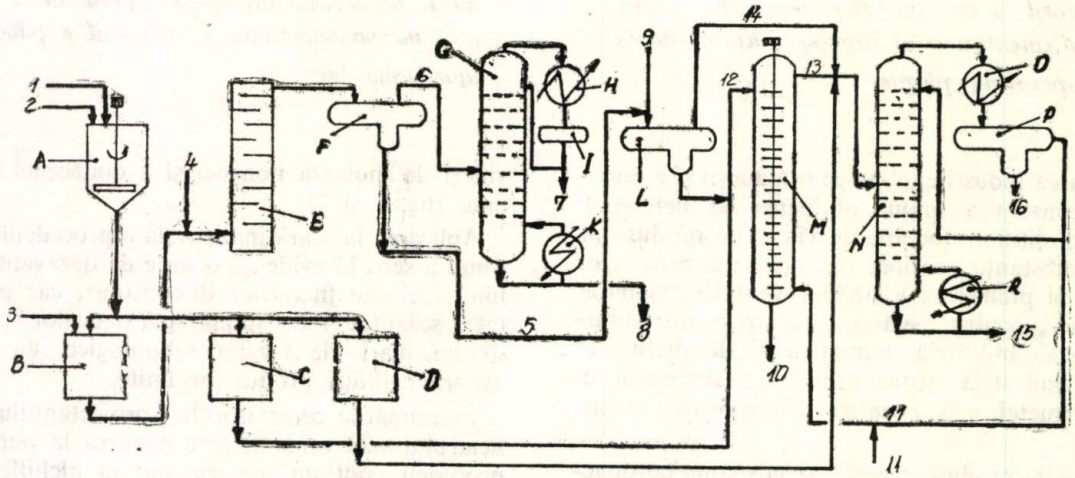


Fig. 2. Instalaţia nonilfenol şi dodecilfenol – secţia defenolare, procedeu discontinuu:

1–amestec ternar (olefină, fenol. apă); *2*–soluţie Na_2SO_4; *3*–nonenă nedefenolată; *4*–soluţie NaOH; *5*–soluţie de fenolat de Na; *6*–nonenă-dodecenă; *7*–nonenă; *8*–dodecenă *9*–H_2SO_4; *10*–ape fenolice; *11*–beznen; *12*–amestec apă-fenol; *13*–amestec apă-benzen; *14*–fenol; *15*–fenol; *16*–apă; *A*–vas de salifiere; *B*–rezervor de nonenă-dodecenă; *C*–rezervor de strat apos; *D*–rezervor de strat fenolic; *E*–coloană cu şicane; *F*–vas separator; *G*–coloană de separare; *H*–condensator nonenă; *I*–vas de reflux; *K*–fierbător; *L*–vas de scindare acidă; *M*–coloană de extracţie; *N*–coloană de distilare amestecului azeotrop; *O*–condensator; *P*–vas de reflux; *R*–fierbător.

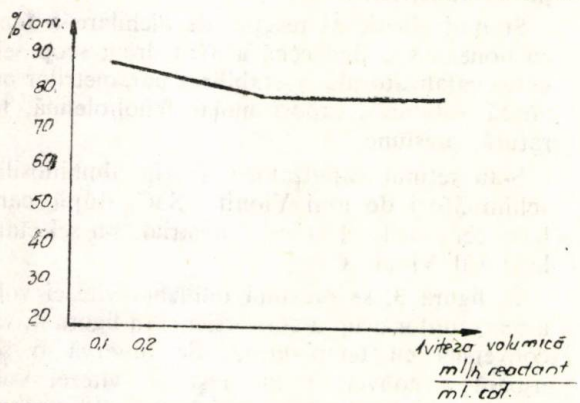


Fig. 3. Influenţa vitezei volumice a reactanţilor asupra conversiei – catalizatorului Vionit C_8.3C.

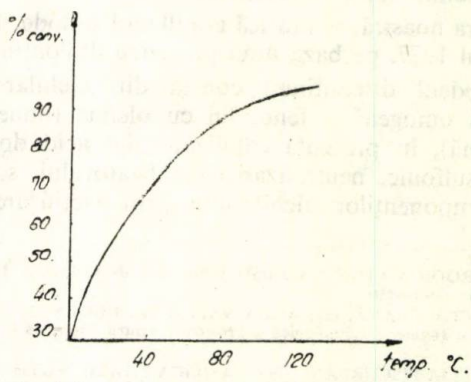


Fig. 4. Variaţia conversiei cu temperatura în cazul catalizatorului Vionit $C_8$3C.

Creşterea temperaturii determină creşterea conversiei, dar nu se poate depăşi temperatura de 125—135°C, avînd în vedere că temperatura maximă de utilizare a schimbătorilor de ioni este 140°C.

Domeniul optim al reacţiei de alchilare stabilit prin studiu cinetic şi experimentări a fost:

— catalizator: schimbători de ioni Vionit CS3C;
— temperatura: 120°C;
— timp de contact: 4h;
— raport molar: fenol : olefină 2:1;
— presiunea: 1—2 bar.

În continuare, s-a studiat şi analizat alegerea tipului de reactor, oprindu-se asupra celui de tip „reactor cu catalizator în pat fix" (fig. 5).

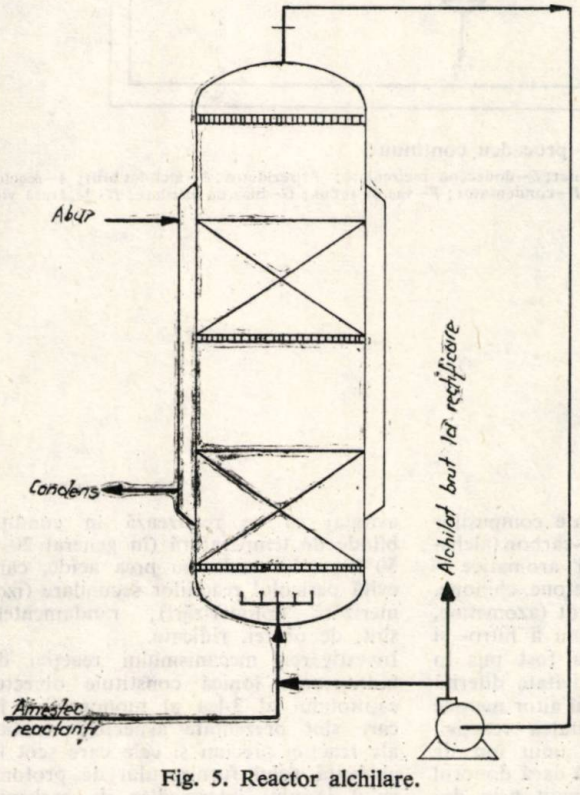


Fig. 5. Reactor alchilare.

Acest tip de reactor prezintă următoarele avantaje:

— prin soluţia constructivă, se obţine un efect pseudofluidizant cu efecte pozitive privind suprafaţa de contact, rezistenţa mecanică a catalizatorului, redistribuirea reactanţilor;

— masa reactorului consumă căldura de reacţie, nefiind necesar un agent termic exterior;

— schimbarea parţială sau totală a catalizatorului se realizează relativ uşor.

Pe baza testelor efectuate în instalaţiile industriale de la C. P. Brazi şi C. F. Săvineşti (melană), colectivul de proiectanţi a stabilit şi a proiectat schema de rectificare în flux continuu, luînd în consideraţie posibilităţile de realizare în ţară a echipamentului.

În figurile 6 şi 7 se prezintă schemele de flux pentru obţinerea nonilfenolului şi a dodecilfenolului, scheme mult reduse faţă de procedeul discontinuu — necesitînd un număr mai mic de utilaje.

Partea de sinteză este verificată în întregime, iar nonilfenolul se obţine, deja, la nivel industrial pe un reactor adaptat în acest scop.

Îmbunătăţirile tehnologice prezentate se reflectă asupra indicatorilor economici, astfel:

— consumul specific de fenol s-a redus cu 18%;
— consumul specific de olefină s-a redus cu 11%;
— cheltuielile la 1 000 lei producţie marfă s-au redus cu 22%;
— productivitatea muncii a crescut cu 32%;
— necesarul de personal s-a redus cu 33%.

Bibliografie

1. ANASTASIU, S. şi col. Brevet R.S.R. nr. 59449, 1974.
2. IONESCU, G. şi col. Brevet R.S.R. nr. 87389, 1985.

Intrat în redacţie: 15.XII.1986

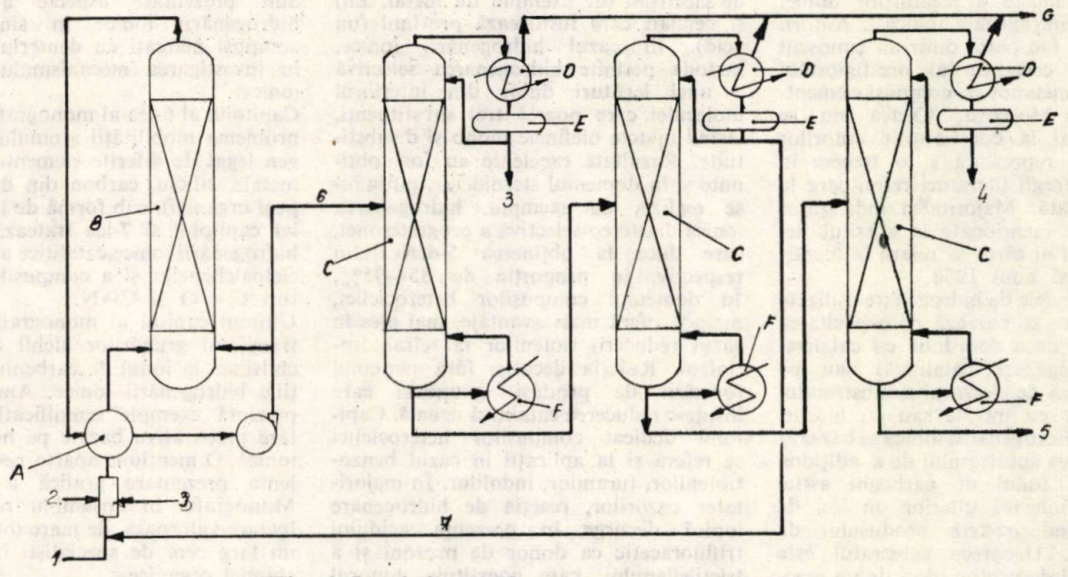


Fig. 6. Instalaţia nonilfenol — procedeu continuu:

1—fenol proaspăt; *2*—nonenă; *3*—fenol + nonenă nereacţionate; *4*—nonilfenol; *5*—reziduuri; *6*—alchilat brut; *7*—fenol recuperat; *A*—preîncălzitor, *B*—reactor de alchilare; *C*—coloana de rectificare; *D*—condensatoare; *E*—vase de reflux; *F*—refierbătoare; *G*—legătură vid.

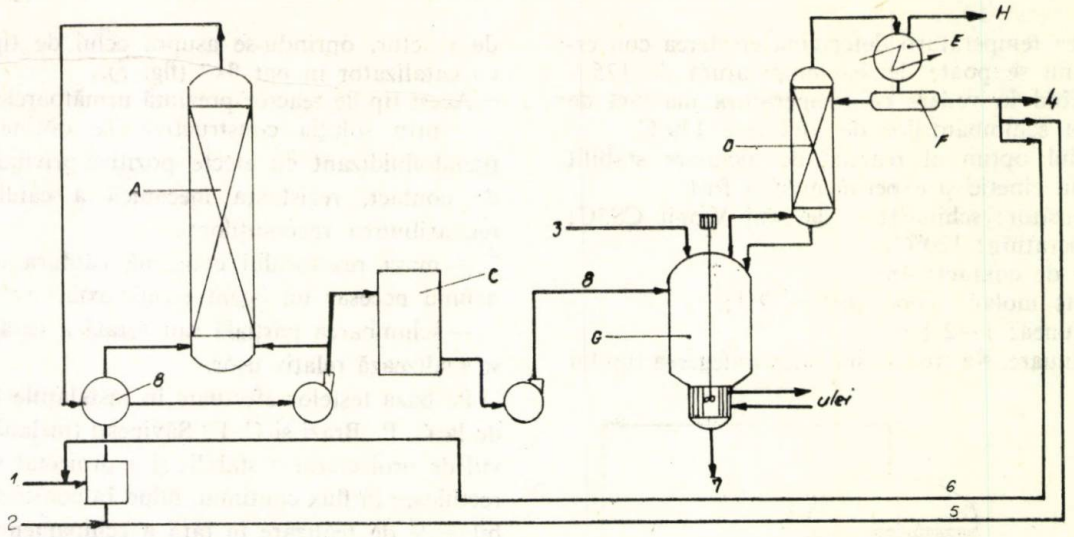


Fig. 7. Instalaţia dodecilfenol — procedeu continuu:

1—dodecenă; *2*—fenol proaspăt; *3*—soluţie NaOH; *4*—dodecilfenol; *5*—fenol recirculat; *6*—dodecenă recirculată; *7*—reziduuri; *8*—alchilat brut; *A*—reactor de alchilare; *B*—preîncălzitor; *C*—rezervor de alchilat brut; *D*—coloană de spearare; *E*—condensator; *F*—vas de reflux; *G*—blaz de distilare; *H*—legătură vid.

recenzii

* * * Sovietic Scientific Reviews Suppliment Series: Chemistry. **Contribuţii ştiinţifice sovietice: Chimie** Ed. OPA Ltd., Amsterdam, Harwood Academic Publishers, 1985, 252 pag.

Volumul 1 din seria întitulată „Sovietic Scientific Reviews Suppliment: Chemistry" constituie un început foarte promiţător al iniţiativei de a face cunoscute comunităţii ştiinţifice internaţionale ultimele noutăţi în domeniul chimiei, în care oamenii de ştiinţă sovietici au contribuţii semnificative. Volumul care inaugurează seria este dedicat unei metode noi, originale, de reducere a legăturilor duble, denumită „hidrogenare ionică". Autorii monografiei fac parte dintr-un cunoscut colectiv de cercetare al prestigiosului Institut Nesmeianov de compuşi element-organici din Moscova. Cartea nu se referă numai la contribuţiile autorilor sovietici, ci reprezintă şi o trecere în revistă a întregii literaturi referitoare la tema abordată. Majoritatea indicaţiilor bibliografice menţionate la sfîrşitul fiecărui capitol al cărţii se referă la lucrări apărute după anul 1970.

Faţă de metodele de hidrogenare utilizate anterior, care se bazează pe capacitatea substratului de a coordona cu catalizatorul (hidrogenare catalitică) sau pe afinitatea faţă de electroni a substratului (hidrogenare cu metale sau cu hidruri complexe), hidrogenarea ionică se bazează pe capacitatea substratului de a adiţiona un proton. Ionul de carbeniu astfel format adiţionează ulterior un ion de hidrură, dînd naştere produsului de hidrogenare. Deoarece substratul este atacat iniţial de proton, deci de un reactant electrofil, metoda poate fi considerată o „hidrogenare ionică electrofilă". În cadrul reacţiilor aplicate compuşilor cu legături multiple carbon-carbon (alchene, alchine, hidrocarburi aromatice — cap. 1), c = 0 (aldehide, cetone, chinone, acizi — cap. 4), carbon-azot (azometine, oxime, nitrili — cap. 5) sau a nitro- şi azoderivaţilor (cap. 5), a fost pus în evidenţă un tip de selectivitate diferită de cea manifestată în cazul altor metode de hidrogenare. Selectivitatea reacţiei, decurgînd din transferul unui ion de hidrură, nu este diminuată dacă donorul de ioni hidrură este înlocuit prin doi reactanţi: unul care furnizează perechea de electroni (de exemplu un metal, Zn) şi celălalt care furnizează protinul (un acid). În cazul hidrogenării ionice, metoda permite hidrogenarea selectivă a unei legături duble din interiorul moleculei care poartă trei substituenţi, lăsînd intacte olefinele mono şi disubstituite. Rezultate excelente au fost obţinute şi în domeniul steroidelor, putîndu-se realiza, de exemplu, hidrogenarea ionică diastereo-selectivă a progesteronei, care duce la obţinerea 5-derivatului respectiv, în proporţie de 85—95%. În domeniul compuşilor heterociclici, metoda oferă mari avantaje, mai ales în cazul reducerii tiofenilor la tetrahidrotiofeni. Reacţia decurge fără pericolul formării de produşi secundari care însoţesc reducerea catalitică uzuală. Capitolul dedicat compuşilor heterociclici se referă şi la aplicaţii în cazul benzotiofenilor, furanilor, indolilor. În majoritatea cazurilor, reacţia de hidrogenare ionică decurge în prezenţa acidului trifluoracetic ca donor de protoni şi a trietilsilanului, care constituie donorul de ioni hidrură Pe lîngă avantajul selectivităţii, metoda mai prezintă marele avantaj că se realizează în condiţii blînde de temperatură (în general 20—50°C) şi în medii nu prea acide, care evită pericolul reacţiilor secundare (izomerizări, polimerizări); randamentele sînt, de obicei, ridicate.

Investigarea mecanismului reacţiei de hidrogenare ionică constituie obiectul capitolului al 3-lea al monografiei, în care sînt prezentate aspectele cinetice ale reacţiei precum şi cele care scot în evidenţă rolul furnizorului de protoni, rolul ionului intermediar de carbeniu şi rolul donorului de ioni hidrură.

Sînt prezentate aspecte ale utilizării hidrogenării ionice în sinteza unor compuşi marcaţi cu deuteriu, respectiv, în investigarea mecanismului reacţiilor ionice.

Capitolul al 6-lea al monografiei prezintă problema mobilităţii atomului de hidrogen legat de diferite elemente (halogeni, metale, siliciu, carbon din diverşi compuşi organici), sub formă de ion hidrură, iar capitolul al 7-lea tratează problema hidrogenării ionice catalitice a alchenelor, cicloalchenelor şi a compuşilor cu legături C = O şi C=N.

Ultimul capitol al monografiei prezintă transferul grupărilor alchil din tetraalchilsilani la ionul de carbeniu, în condiţiile hidrogenării ionice. Anexa lucrării prezintă exemple semnificative de sinteze preparative bazate pe hidrogenarea ionică. O menţiune aparte necesită excelenta prezentare grafică a cărţii.

Monografia în ansamblu reprezintă o lucrare valoroasă, de mare interes pentru un larg cerc de specialişti în domeniul chimiei organice.

I. SILBERG

COSTICĂ STRĂTULĂ

Calculul fracționării amestecurilor binare cu solubilitate reciprocă redusă

C. Z.: 66.048.37;541.123.2

Se prezintă cele mai importante aspecte legate de proiectarea tehnologică a coloanelor de separare prin fracționare a amestecurilor binare cu solubilitate reciprocă redusă subliniindu-se rolul important pe care îl au coloanele de uscare a hidrocarburilor. Sînt prezentate comparativ metodele de obținere a datelor de echilibru lichid—vapori pentru astfel de amestecuri și metodele pentru stabilirea numărului de talere teoretice și practice. Pentru ultimul caz, s-a arătat că eficacitatea medie a talerului este mult mai mică decît în cazurile obișnuite de fracționare și că ea poate fi estimată cu destulă precizie din graficul de eficacitate specific talerelor din coloanele de absorbție.

The most important aspects of the technological design of the saparating fractionation columns for binary mixtures with reduced mutual solubility are presented, special attention being paid to the drying columns of the hydrocarbons. The methods for the obtaining of the liquid-vapeur equilibrium data are comparatively presented for this type of mixtures as well as the methods for determining the number of practical and theoretical trays. The average efficiency of the tray is much smaller than in the ordinary cases and it may be accurately estimated from the efficiency diagram proper to the absorption column trays.

Излагаются главные аспекты технологического проектирования колонн разделения фракционированием двухкомпонентных смесей с низкой взаиморастворимостью, подчеркивая важную роль, которую имеют колонны сушки углеводородов. Сравниваются методы получения данных по равновесию жидкость-пар для этих смесей и методы определения числа теоретических и проактических тарелок. Для последнего случая показано, что средняя эффективность тарелки намного меньше чем в обычных случаях фракционирования и, что она может быть оценена с достаточной точностью из графика эффективности, свойственного тарелкам адсорбционных колонн.

Amestecurile formate din doi componenți cu solubilitate reciprocă redusă se separă în două straturi (două faze lichide), fiecare strat conținînd ambii componenți, dar în fiecare strat unul dintre componenți este în mare exces (de exemplu, hidrocarbură—apă, nitrobenzen—apă, clorbenzen—apă, 2-etilhexanol—apă etc.). Calculul fracționării unor astfel de amestecuri prezintă un interes practic deosebit, cum ar fi: uscarea hidrocarburilor și (sau) recuperarea unor substanțe organice din apele reziduale.

Dimensionarea tehnologică a coloanelor de fracționare a acestor sisteme, mai concret, calculul necesarului de talere teoretice și a eficacității medii a talerului comportă unele aspecte mai deosebite.

Conf. dr. ing. COSTICĂ STRĂTULĂ, Institutul de Petrol și Gaze—Ploiești. Facultatea de Utilaje și Tehnologie Petrolieră.

1. Relația de echilibru pentru amestecurile binare cu solubilitate reciprocă redusă

Indiferent la ce metodă se apelează (metoda grafică simplificată McCabe-Thiele, metoda analitică Sorel, la relații analitice etc. [12, 15], calculul necesarului de talere teoretice necesită cunoașterea relației de echilibru pentru binarul respectiv. Din acest motiv, majoritatea lucrărilor din literatură se referă la această problemă.

Curba de echilibru $y - x$ pentru un binar cu solubilitate reciprocă redusă este prezentată în figura 1, unde x_s reprezintă solubilitatea (fracția molară) la temperatura t a componentului mai volatil în stratul 1, în care acest component este în exces, iar $\overline{x}_s$, solubilitatea (fracția molară) aceluiași component la temperatura t în stratul 2, în care componentul 2, mai puțin volatil, este în exces.

Conform regulii soluţiilor diluate, dacă într-un anumit domeniu de concentraţie dizolvantul (componentul în exces) urmează legea lui Raoult, în acelaşi domeniu de concentraţie, solutul (componentul cu concentraţie redusă) urmează legea lui Henry. Aplicarea acestei reguli la binarele cu solubilitate reciprocă redusă permite calculul constantei Henry din solubilităţi, iar din condiţia matematică de echilibru (egalitatea presiunilor parţiale ale celor doi componenţi p_1 şi p_2 din cele două faze lichide şi din faza vapori) stabilirea relaţiei de echilibru pentru domeniul de concentraţie considerat.

Aplicînd legile lui Raoult şi Henry pentru cei doi componenţi din cele două faze lichide la echilibru, R o b u [12] a stabilit următoarele relaţii:

Pentru faza lichidă cu componentul 1 în exces:

$$p_1 = P_1 x_s;\ p_2 = H_2 (1 - x_s) \qquad (1)$$

iar pentru faza cu componentul 2 în exces:

$$\bar{p}_1 = \mathrm{H}_1 \bar{x}_s;\ \bar{p}_2 = P_2 (1 - \bar{x}_s) \qquad (2)$$

unde P_1 şi P_2 reprezintă presiunile de vapori ale celor doi componenţi (componentul 1 mai volatil, iar 2 mai puţin volatil), iar H_1 şi H_2, constantele Henry.

La echilibrul celor două faze lichide:

$$p_1 = \bar{p}_1 \text{ şi } p_2 = \bar{p}_2,$$

respectiv:

$$P_1 x_s = \mathrm{H}_1 \bar{x}_s \text{ şi } \mathrm{H}_2 (1 - x_s) = P_2 (1 - \bar{x}_s) \qquad (3)$$

de unde $\mathrm{H}_1 = P_1 x_s / \bar{x}_s$,

respectiv:

$$\mathrm{H}_2 = P_2 (1 - \bar{x}_s)/(1 - x_s) \qquad (4)$$

Dacă se consideră ramura II a curbei de echilibru $y-x$ din figura 1 corespunzătoare domeniului de concentraţie $x > x_s$ (cazul recuperării din soluţii

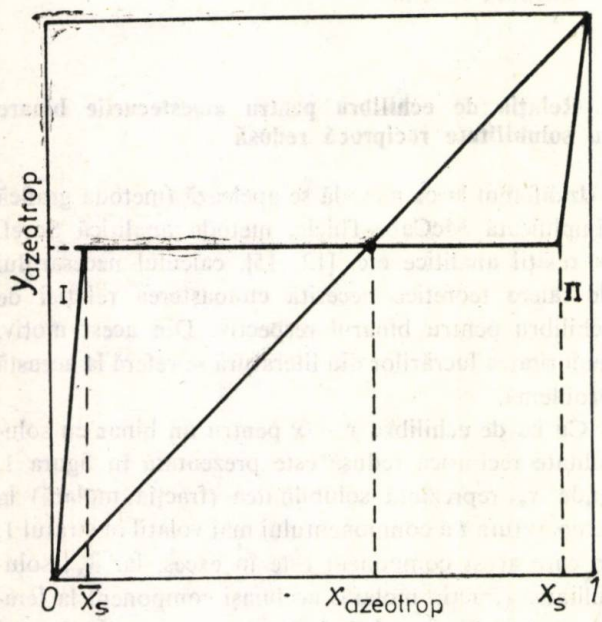


Fig. 1. Curba de echilibru y—x pentru amestecul binar cu solubilitate reciprocă redusă.

apoase a substanţelor organice cu temperaturi de fierbere mai mari decît ale apei, sau uscarea hidrocarburilor cu temperaturi de fierbere mai mici decît ale apei, deci cazul cînd componentul 1 mai volatil este în exces), la echilibru între faza lichidă şi faza vapori, ultima ascultînd de legea lui Dalton, rezultă:

$$Py = P_1 x \text{ şi } P(1 - y) = \mathrm{H}_2 (1 - x) \qquad (5)$$

iar prin împărţire:

$$\frac{y}{1 - y} = \frac{P_1}{H_2} \cdot \frac{x}{1 - x}$$

respectiv:

$$y = \frac{(P_1/H_2)\, x}{1 + x[(P_1/H_2) - 1]} \qquad (6)$$

unde x şi y reprezintă fracţia molară a componentului mai volatil în faza lichidă, respectiv vapori la echilibru, iar P, presiunea sistemului.

Întrucît ramura II a curbei $y-x$ se plasează sub diagonala graficului, se efectuează o transformare a coordonatelor x şi y în x'' şi y'' care reprezintă fracţia molară a azeotropului în amestec cu componentul în exces, în faza lichidă, respectiv vapori. În noile coordonate $y''-x''$ ramura II se va plasa deasupra diagonalei. Aceste coordonate se calculează cu relaţiile [12, 15, 16]:

$$x'' = \frac{1 - x}{1 - x_{az}};\ y'' = \frac{1 - y}{1 - x_{az}} \qquad (7)$$

unde x_{az} reprezintă fracţia molară a componentului mai volatil în azeotrop *.

Ţinînd seamă de transformarea (7), expresia (6) devine:

$$y'' = \frac{1}{1 + x\,[(P_1/H_2) - 1]}\, x'' \qquad (8)$$

Deoarece la soluţii foarte diluate $x > x_s$, iar $x_s \simeq 1$ (deci $x \simeq 1$), expresia (8) poate fi scrisă, cu suficientă exactitate pentru calcule inginereşti, sub forma simplificată (9), dacă se ţine seamă şi de ecuaţia (4):

$$y'' = \frac{H_2}{P_1}\, x'' = \left[\frac{P_2}{P_1} \cdot \frac{1 - \bar{x}_s}{1 - x_s}\right] x'' \qquad (9)$$

În această formă, expresia (9) redă ecuaţia curbei de echilibru a amestecului binar azeotrop-component 1 mai volatil. Cu cît x_s este mai mare, iar $\bar{x}_s$ mai mic (deci solubilităţile reciproce mai mici), cu atît ecuaţia (9) este mai exactă.

În cazul cînd se urmăreşte separarea componentului 1 mai volatil din amestecul lichid în care componentul 2 mai puţin volatil este în exces, se apelează la porţiunea din curba de echilibru $y-x$ corespunzătoare domeniului I, cuprins între $x = 0$ şi $x = \bar{x}_s$. Acest caz se întîlneşte la uscarea hidrocarburilor sau a altor substanţe organice cu temperaturi de fierbere mai mari decît ale apei sau la recuperarea din ape reziduale a unor substanţe organice cu temperaturi

* Conform regulii fazelor a lui Gibbs, amestecurile binare cu solubilitate reciprocă redusă formează azeotropi (heteroazeotropi) cu temperatură minimă de fierbere.

de fierbere mai mici decît ale apei. Deducerea expresiei curbei de echilibru pentru acest caz se face într-un mod asemănător celui prezentat anterior. Rezultă:

$$y = \frac{H_1}{P_2} x = \left[\frac{P_1}{P_2} \cdot \frac{x_s}{\bar{x}_s}\right] x \qquad (10)$$

Un studiu teoretic şi experimental privind uscarea hidrocarburilor uşoare prin fracţionare (deci cazul domeniului II) a fost publicat de Gester [3]. După el, legea lui Henry pentru solut (apa) în regiunea de miscibilitate totală ($x \in [x_s; 1]$) poate fi exprimată prin relaţia:

$$(x_2/p_2) = (x_{2s}/P_2) \qquad (11)$$

unde:

- x_2 reprezintă fracţia molară a apei (componentului mai greu volatil), în faza lichidă de hidrocarbură ($x_2 = 1 - x$);
- x_{2s} fracţia molară a apei în faza de hidrocarbură la limita de solubilitate ($x_{2s} = 1 - x_s$);
- p_2, P_2 presiunea parţială respectiv presiunea de vapori a apei.

Combinînd ecuaţia (11) cu legea lui Dalton rezultă:

$$p_2 = P_2 \frac{x_2}{x_{2s}} = Py_2, \text{ respectiv } y_2 = \frac{P_2}{Px_{2s}} x_2 \text{ sau } y_2 = K_2 x_2 \qquad (12)$$

unde $K_2 = P_2/Px_{2s}$ şi reprezintă constanta de echilibru a apei.

Hackmuth [5] a arătat că, pentru propan, raportul $K_2 = y_2/x_2$ rămîne constant pentru un domeniu larg de presiune şi temperatură.

Griswold şi Kasch [4] au găsit că pentru o gamă de fracţiuni petroliere, constanta Henry a variat de mai puţin de două ori între 108 şi 300°C, în timp ce presiunea a crescut de patruzeci de ori, iar solubilitatea de douăzeci de ori. Nu acelaşi lucru se poate spune şi despre alte sisteme. De exemplu, în cazul binarului apă — 2-etilhexanol, rezultatele obţinute de autorul acestei lucrări au arătat că prin creşterea temperaturii de la 90 la 142°C, constanta Henry a apei creşte de la 3 595 la 1 7285 mbar, deci de 3,8 ori, iar panta dreptei de echilibru H_1/P_2 scade de la 143,5 la 66,1, adică la mai puţin de jumătate.

Hildebrand [7] a arătat că în timp ce legea lui Henry poate oferi o primă aproximaţie, multe dintre sistemele cu solubilitate reciprocă redusă pot fi reprezentate mai exact prin următoarea expresie:

$$\lg \gamma_2 = \beta (1 - x_2)^2 \qquad (13)$$

unde:

- γ_2 reprezintă coeficientul de activitate al solutului (apa);
- β — o constantă specifică binarului respectiv.

Reprezentarea datelor de echilibru prin expresia parabolică (13) comparativ cu reprezentarea liniară a legii lui Henry necesită evaluarea constantei β.

Prin definiţie, $\gamma_2 = a_2/x_2$, unde a_2 reprezintă activitatea solutului (apa). În acest caz, ecuaţia (13) devine:

$$\lg a_2 = \beta (1 - x_2)^2 + \lg x_2 \qquad (14)$$

De asemenea, tot prin definiţie, activitatea solutului a_2 este egală cu raportul dintre fugacitatea solutului în soluţie f_2 şi fugacitatea componentului pur f_2^0 ($a_2 = f_2/f_2^0$). Presupunînd că fugacităţile pot fi exprimate prin presiunile parţiale rezultă:

$$\lg a_2 = \lg \frac{p_2}{P_2} = \beta (1 - x_2)^2 + \lg x_2 \qquad (15)$$

Valoarea numerică a lui β se stabileşte din condiţiile la limită: pentru $x = x_{2s}$, $p_2 = P_2$ la temperatura de fierbere a azeotropului.

Tot în domeniul echilibrului lichid—vapori al sistemelor binare cu solubilitate reciprocă redusă, cu aplicaţii la uscarea hidrocarburilor, se remarcă şi lucrarea lui Rozen şi colaboratorii [13].

Dacă se aplică condiţia de echilibru pentru apa care se găseşte în cele două faze lichide la echilibru rezultă:

$$a_2 = \bar{a}_2 \text{ sau } \gamma_{2s} x_{2s} = \bar{\gamma}_{2s} \bar{x}_{2s} \qquad (16)$$

mărimile cu bară deasupra referindu-se la faza apoasă, iar indicii 1 şi 2 la hidrocarbură, respectiv apă (deci, hidrocarbura reprezintă componentul mai volatil). Deoarece $\bar{x}_{2s} \simeq 1$, $\bar{\gamma}_{2s} = 1$, iar din ecuaţia (16) rezultă:

$$\gamma_{2s} = \frac{\bar{x}_{2s}}{x_{2s}} \simeq \frac{1}{x_{2s}} \text{ sau } \gamma'_{2s} \simeq \frac{1}{x'_{2s}} \qquad (17)$$

unde x'_{2s} reprezintă solubilitatea apei în hidrocarbură la temperatura de fierbere a heteroazeotropului t_{az} (fig. 2); pentru $\bar{x}_{1s} \geqslant 0{,}01$ se poate considera:

$$\gamma_{2s} = \frac{1 - \bar{x}_{1s}}{x_{2s}} \qquad (18)$$

Aplicînd ecuaţia de echilibru lichid—vapori la limita de solubilitate a celor două faze lichide cînd temperatura de fierbere este cea a heteroazeotropului rezultă (v. şi ec. 17):

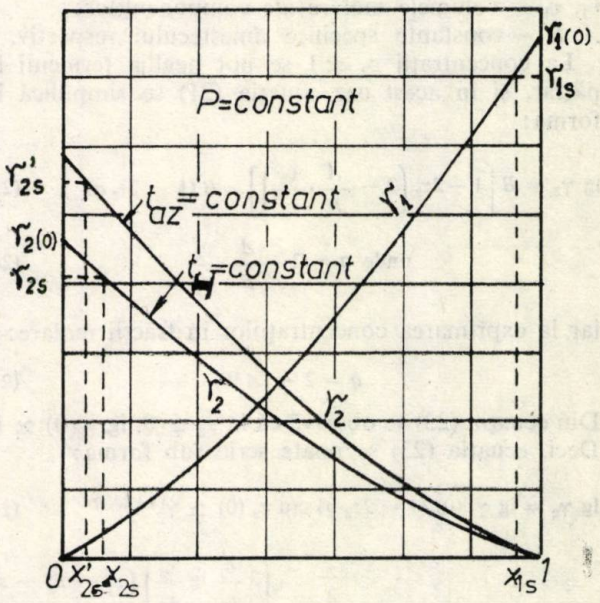


Fig. 2. Variaţia coeficienţilor de activitate γ_1 şi γ_2 cu concentraţia la două temperaturi: de fierbere a azeotropului (t_{az}) şi de fierbere a hidrocarburii (t_H).

$$K_2(x'_{2s}) = \frac{P'_{2s}\gamma'_{2s}}{P} = \frac{P'_{2s}}{P}\cdot\frac{1}{x'_{2s}} \qquad (19)$$

unde $K_2(x'_{2s})$ reprezintă constanta de echilibru a apei pentru $x = x'_{2s}$, iar P'_2 presiunea de vapori a apei la temperatura de fierbere a heteroazeotropului. Se observă că relaţia (19) este similară cu relaţia (12) a lui Gester.

Totuşi, la obţinerea unor substanţe pure este necesar să se cunoască coeficienţii de activitate ai amestecului la concentraţii mai mici decît x_{2s}, adică pînă la $x_2 = 0$, respectiv $\gamma_2(0)$. Cunoscînd $\gamma_2(0)$ se poate calcula constanta de echilibru a apei la concentraţii apropiate de zero:

$$K_2(0) = \frac{P_2\gamma_2(0)}{P} \qquad (20)$$

unde P_2 reprezintă presiunea de vapori a apei la temperatura de fierbere a hidrocarburii (t_H).

Sistemele cu solubilitate reciprocă redusă se caracterizează printr-o evidentă deviere pozitivă de la legea lui Raoult ($\gamma > 1$). De aceea, $\gamma_2(0)$ va fi mai mare decît $\gamma_2(x_{2s})$, deşi diferenţa dintre aceste mărimi este mică în cazul cînd solubilităţile reciproce ale componenţilor sînt reduse (fig. 2)

Pentru a se aprecia creşterea lui γ_2 cînd x_2 scade de la x_{2s} la zero, se apelează la ecuaţiile de ordinul doi ale coeficienţilor de activitate pentru soluţiile de neelectroliţi care conţin două constante [6]:

$$\lg\gamma_2 = z_1^2\left[B + 2z_2\left(A\frac{v_2}{v_1} - B\right)\right] \qquad (21)$$

unde:

z_1 şi z_2 reprezintă fracţiile molare sau volumice ale componenţilor, definite prin rapoartele:

$$z_1 = \frac{x_1}{(x_1 + x_2v_2/v_1)};\quad z_2 = \frac{x_2v_2/v_1}{(v_1 + x_2v_2/v_1)}; \qquad (22)$$

v_1, v_2 — volumele molare ale componenţilor;

A, B — constante specifice amestecului respectiv.

La concentraţii $z_2 \ll 1$ se pot neglija termenii la pătrat, şi în acest caz ecuaţia (21) se simplifică la forma:

$$\lg\gamma_2 = B\left[1 - 2z_2\left(2 - \frac{A}{B}\cdot\frac{v_2}{v_1}\right)\right] = B(1 - 2z_2q) \qquad (23)$$

$$\text{unde } q = 2 - \frac{A}{B}\cdot\frac{v_2}{v_1} \qquad (24)$$

iar la exprimarea concentraţiilor în fracţii molare:

$$q = 2 - (A/B) \qquad (25)$$

Din ecuaţia (23) se observă că la $z_2 \simeq 0$, $\lg\gamma_2(0) \simeq B$. Deci, ecuaţia (23) se poate scrie sub forma:

$$\lg\gamma_2 = \lg\gamma_2(0)(1 - 2z_2q) \text{ sau } \gamma_2(0) \simeq \gamma_2^{(1+2z_2q)} \qquad (26)$$

Întrucît $\gamma_2^{2z_2q} = e^{2z_2q\ln\gamma_2}$, prin dezvoltarea în serie MacLaurin a funcţiei $e^{2z_2q\ln\gamma_2}$ şi luînd în consideraţie numai primii doi termeni rezultă:

$$\gamma_2^{2z_2q} = e^{2z_2q\ln\gamma_2} \simeq 1 + 2z_2q\ln\gamma_2 = 1 + 4{,}6z_2q\lg\gamma_2 \qquad (27)$$

respectiv (v. şi ec. 26):

$$\gamma_2(0) = \gamma_2(1 + 4{,}6z_2q\lg\gamma_2) \qquad (28)$$

Calculul decurge astfel: din ecuaţia (17) se determină $\gamma_2 \simeq 1/x_{2s}$, solubilitatea x_{2s} luîndu-se la temperatura t_H; din ecuaţia (24) sau (25) se calculează mărimea q, iar raportul constantelor A şi B din ecuaţia (29), care reprezintă forma simplificată a ecuaţiei (30) pentru cazul: $x_1 \simeq 1$; $\bar{x}_1 \simeq 0$; $x_2 \simeq 0$; $\bar{x}_2 \simeq 1$, respectiv $z_1 \simeq 1$; $\bar{z}_1 \simeq 0$; $z_2 \simeq 0$; $\bar{z}_2 \simeq 1$ [6]:

$$\frac{A}{B} \simeq \frac{\lg(1/\bar{x}_{1s})}{\lg(1/x_{2s})}; \qquad (29)$$

Un studiu recent şi detaliat al constantei de echilibru a apei în hidrocarburi pure sau fracţiuni petroliere, respectiv al uscării acestora, a fost publicat de Adler şi Lin [1]. Conform acestuia, în domeniul presiunilor mai mari, unde legea lui Dalton nu mai este valabilă, constanta de echilibru lichid-vapori K_2 a apei (componentul 2 mai puţin volatil) în amestec cu o hidrocarbură (componentul 1 mai volatil) va fi dată de relaţia:

$$Py_2\varnothing = P_2x_2\gamma_2, \text{ respectiv } K_2 = y_2/x_2 = P_2\gamma_2/P\varnothing \qquad (31)$$

unde $\varnothing$ reprezintă un coeficient de fugacitate, în timp ce constanta de echilibru K_1 a hidrocarburii practic pure va fi dată de raportul P_1/P.

Plecînd de la condiţia de echilibru dintre cele două faze lichide dată de ecuaţia (16) şi considerînd activitatea $\bar{a}_2$ a apei în faza lichidă bogată în apă egală cu unitatea, deoarece aceasta conţine foarte puţină hidrocarbură, rezultă că şi activitatea a_2 a apei în faza lichidă bogată în hidrocarbură va fi egală cu unitatea. În acest fel, Adler şi Lin ajung la ecuaţia (17), care permite calculul coeficientului de activitate $\gamma_{2s} = 1/x_{2s}$, iar din ecuaţia (31), calculul constantei de echilibru K_{2s} la limita de solubilitate a celor două faze lichide (deci în punctul de existenţă a trei faze la echilibru: două faze lichide şi una vapori (fig. 3, punctul E):

$$K_{2s} = P_2\gamma_{2s}/P\varnothing \qquad (31, a)$$

După Adler şi Lin, coeficientul de activitate γ_{2s} depinde şi de natura hidrocarburii, dar, mai ales, de temperatură. În figura 4 sînt prezentate curbele de variaţie a coeficientului de activitate γ_{2s} cu temperatura pentru nouă hidrocarburi. Se observă că toate punctele converg către un punct focal de abscisă aproximativ la 275°C, ceea ce înseamnă că în domeniul temperaturilor mari dependenţa coeficientului de activitate γ_{2s} de natura hidrocarburii nu mai este importantă. Ţinînd seamă de forma curbelor din figura 4 şi de alte date experimentale, Adler

$$\frac{A}{B} = \frac{\left(2\frac{v_1}{v_2}\lg\frac{\bar{x}_2}{x_2}\right)\left(z_2^2 - \bar{z}_2^2 - z_2^3 + \bar{z}_2^3\right) + \left(\lg\frac{\bar{x}_1}{x_1}\right)\left(z_1^2 - \bar{z}_1^2 - 2z_1^3 + 2\bar{z}_2^3\right)}{\left(2\frac{v_2}{v_1}\lg\frac{\bar{x}_1}{x_1}\right)\left(z_1^2 - \bar{z}_1^2 - z_1^3 + \bar{z}_1^3\right) + \left(\lg\frac{\bar{x}_2}{x_2}\right)\left(z_2^2 - \bar{z}_2^2 - 2z_2^3 + 2\bar{z}_2^3\right)} \qquad (30)$$

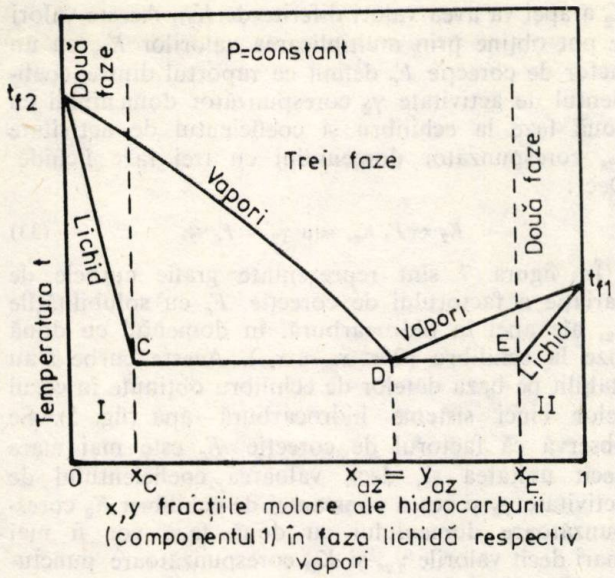


Fig. 3. Curba de echilibru t—x—y pentru binarul hidrocarbură-apă: t_{f1} și t_{f2} reprezintă temperaturile de fierbere ale celor doi componenți la presiunea P.

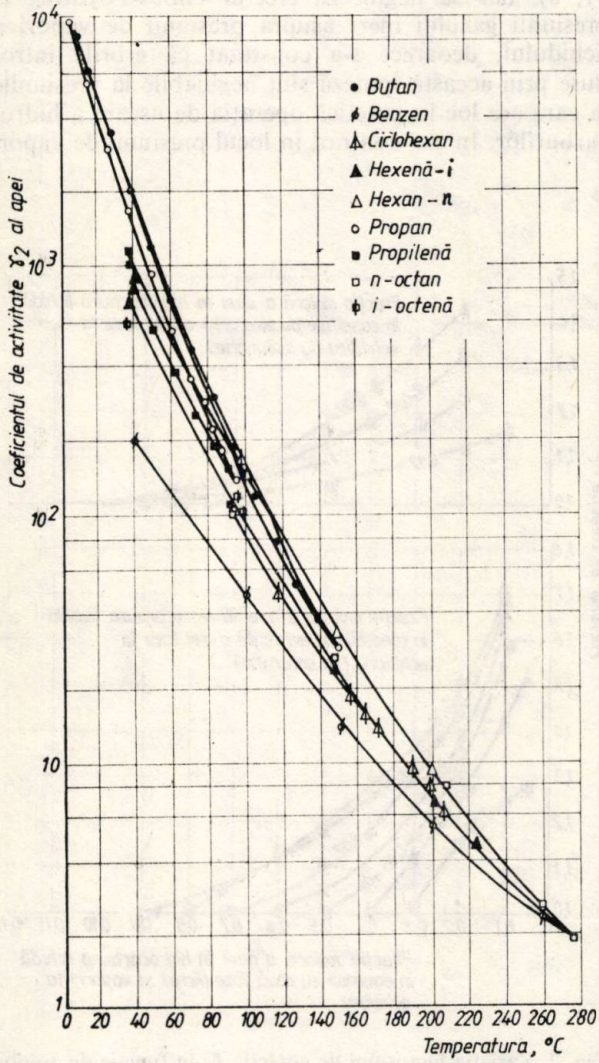


Fig. 4. Curbele de variație a coeficientului de activitate γ_{2s} cu natura hidrocarburii și cu temperatura sistemului.

[1] a arătat că pentru calcule curente o singură curbă poate să reprezinte suficient de exact variația lui γ_{2s} cu temperatura pentru un grup de cinci hidrocarburi și fracțiuni petroliere. Figura 5 prezintă datele obținute în cazul a cinci sisteme hidrocarbură—apă care au stat la baza acestei curbe unice. Bineînțeles, această corelație poate fi folosită și cînd pentru caracterizarea hidrocarburii sau a fracțiunii petroliere nu se dispune de informații suficiente. Pentru calcule mai riguroase ale coeficientului γ_{2s}, trebuie să se țină seamă la fel de bine și de temperatură, dar și de natura hidrocarburii. Din acest motiv, în figura 6, s-au reprezentat grafic curbele de variație a coeficientului de activitate γ_{2s} cu temperatura și factorul de caracterizare Watson (FCW) pentru cele nouă hidrocarburi date în tabelul 1.

Tabelul 1

FACTORII DE CARACTERIZARE WATSON (FCW) PENTRU UNELE HIDROCARBURI [1]

Denumirea hidrocarburii	FCW
Benzen	9,73
Ciclohexan	10,99
1-Octenă	12,41
Octan	12,68
1-Hexenă	12,49
Hexan	12,82
Butan	13,49
Propenă	14,18
Propan	14,71

Dificultatea găsirii unui factor de caracterizare a hidrocarburii care să indice cantitativ, din toate punctele de vedere, efectul naturii hidrocarburii asupra mărimilor γ_{2s} sau K_{2s} este cunoscută în literatură. De aceea, autorii consideră că folosirea FCW este satisfăcătoare, și acest lucru poate fi confirmat de deviația relativ mică a punctelor de la curbele din figura 6 trasate prin puncte.

Curbele din figura 6 pot fi descrise prin relația de regresie (32):

$$\lg \gamma_{2s} = 2{,}84293 - 0{,}026322\, t + 0{,}00006144\, t^2 + \\ + 0{,}062999\,(\mathrm{FCW}) + 0{,}0015614\,(\mathrm{FCW})^2 \qquad (32)$$

unde t reprezintă temperatura în °C.

Constanta de echilibru K_{2s} calculată prin procedeul prezentat mai sus corespunde punctului de solubilitate x_{2s}, respectiv punctului-limită de existență a celor trei faze la echilibru, două faze lichide și una vapori (punctul E din figura 3 unde $x_{2s} = 1 - x_E$). În domeniul de concentrație $x_2 \in [0; x_{2s}]$, respectiv $x \in [x_E; 1]$ (domeniu cu numai două faze în echilibru, una lichidă și una vapori), constanta de echilibru

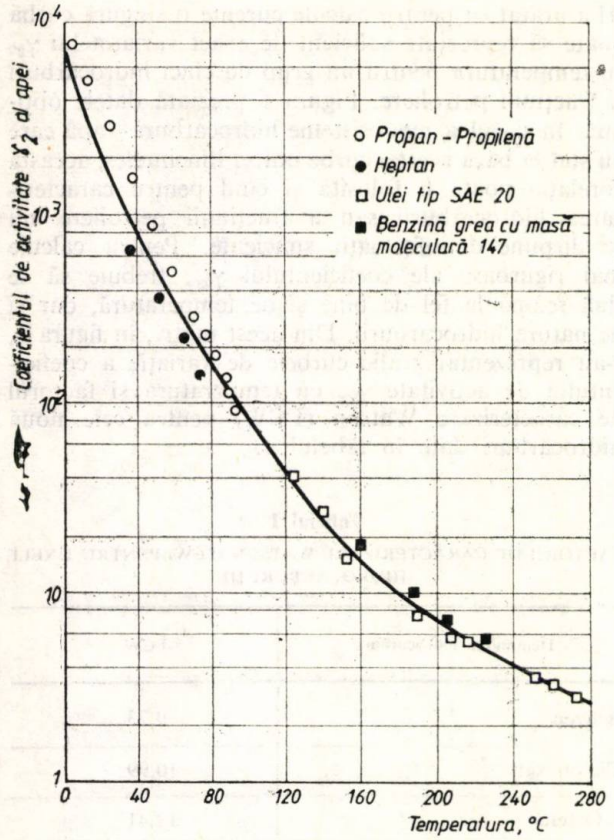


Fig. 5. Curba de variaţie a coeficientului de activitate γ_{2s} cu temperatura pentru un grup de 5 hidrocarburi şi fracţiuni petroliere.

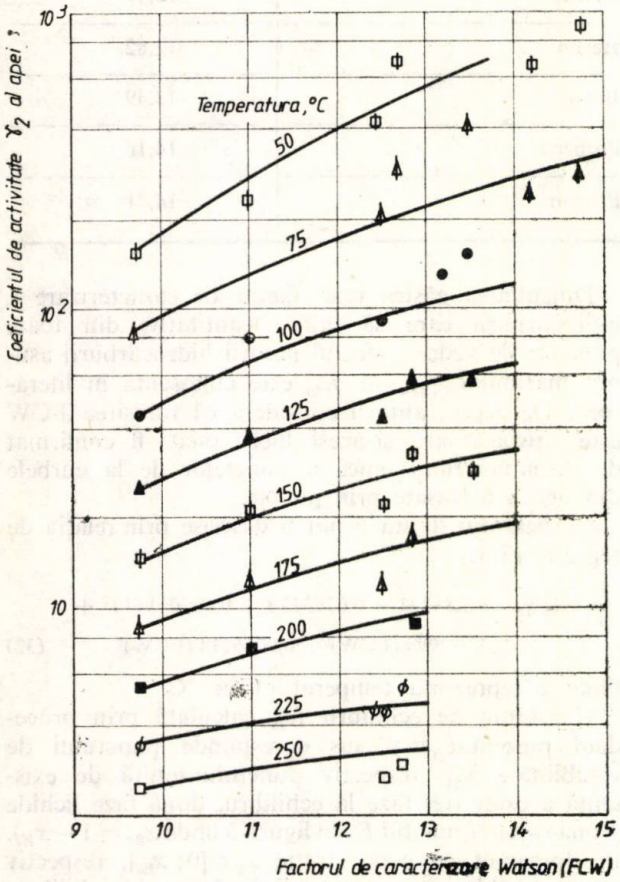


Fig. 6. Curbele de variaţie a coeficientului de activitate γ_{2s} cu temperatura şi factorul de caracterizare Watson *(FCW)*.

K_2 a apei va avea valori diferite de K_{2s}. Aceste valori se pot obţine prin multiplicarea valorilor K_{2s} cu un factor de corecţie F_c definit ca raportul dintre coeficientul de activitate γ_2 corespunzător domeniului cu două faze la echilibru şi coeficientul de activitate γ_{2s} corespunzător domeniului cu trei faze lichide. Deci:

$$K_2 = F_c K_{2s} \text{ sau } \gamma_2 = F_c \gamma_{2s} \qquad (33)$$

În figura 7 sînt reprezentate grafic curbele de variaţie a factorului de corecţie F_c cu solubilităţile x_{2s} ale apei în hidrocarbură, în domeniul cu două faze la echilibru ($0 < x_2 < x_{2s}$). Aceste curbe s-au stabilit pe baza datelor de echilibru obţinute în cazul celor cinci sisteme hidrocarbură—apă (fig. 5). Se observă că factorul de corecţie F_c este mai mare decît unitatea şi, deci, valoarea coeficientului de activitate γ_2 şi cea a constantei de echilibru K_2 corespunzătoare domeniului cu două faze vor fi mai mari decît valorile γ_{2s} şi K_{2s} corespunzătoare punctului E cu trei faze.

Calculele efectuate sînt valabile pentru presiuni scăzute ale sistemului ($P \leqslant 5-7$ bar). În domeniul presiunilor ridicate, trebuie să se ţină seamă şi de coeficientul de fugacitate $\varnothing$ al fazei gazoase (31 şi 31, a), dar se neglijează efectul Gibbs-Poynting al presiunii gazului inert asupra presiunii de vapori a lichidului, deoarece s-a constatat că erorile introduse prin această ipoteză sînt neglijabile la presiunile la care are loc în practică operaţia de uscare a hidrocarburilor. În caz contrar, în locul presiunii de vapori

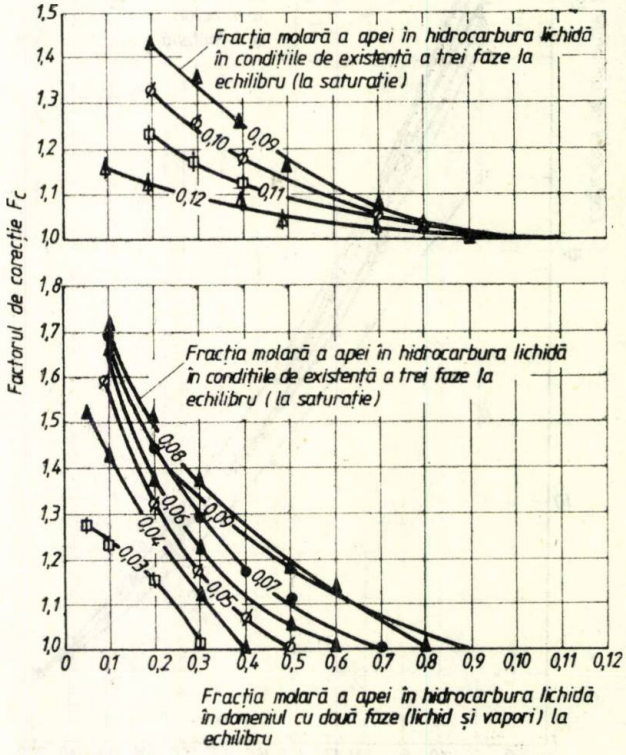


Fig. 7. Variaţia factorului de corecţie F_c în funcţie de solubilităţile x_{2s} ale apei în hidrocarbură şi de concentraţiile x_2 în domeniul cu două faze ($0 < x_2 < x_{2s}$).

P_2 din ecuațiile (31) și (31, a) trebuie introdusă fugacitatea f_2^0 a componentului pur (apa) la temperatura și presiunea de echilibru ale amestecului hidrocarbură—apă.

Coeficientul de fugacitate ∅ se poate obține printr-una dintre metodele:

1) dintr-o ecuație de stare;

2) din diagrame care redau conținutul de apă al gazelor naturale în funcție de temperatura și presiunea sistemului [10, 11, 14];

3) pe baza datelor experimentale de echilibru pentru sistemul trifazic, obținute prin măsurători ale presiunii sistemului și ale fazei vapori în echilibru cu lichidul, cu ajutorul cărora s-a calculat coeficientul de fugacitate γ_{2s} din ecuația (17) și coeficientul de fugacitate ∅ din ecuația (31, a). Curbele din figura 8 s-au obținut prin metoda 2, iar curbele din figura 9 prin metoda 3.

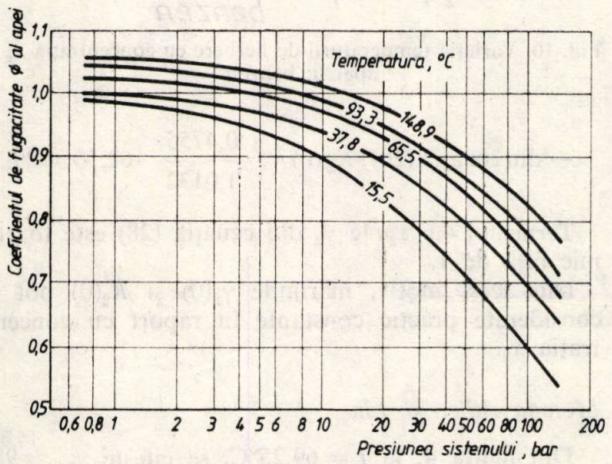


Fig. 8. Variația coeficientului de fugacitate al apei cu presiunea și temperatura sistemului.

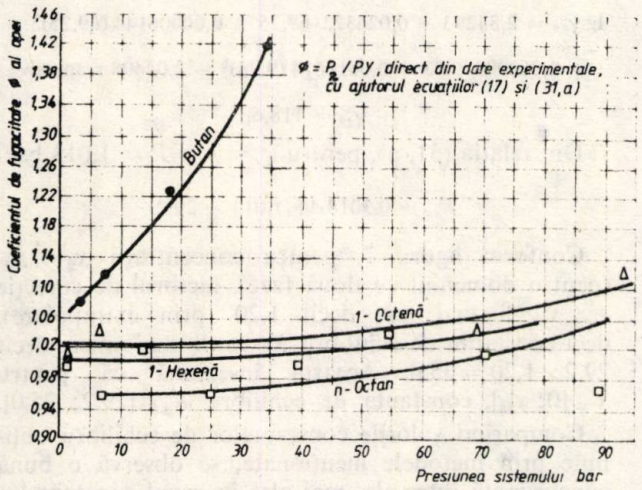


Fig. 9. Variația coeficientului de fugacitate al apei cu presiunea și natura hidrocarburii.

Exemplul 1. Să se calculeze constanta de echilibru lichid—vapori K_2 pentru sistemul benzen—apă în cazul uscării benzenului la presiunea atmosferică.

Rezolvare

În acest sistem binar, benzenul reprezintă componentul mai volatil. Pentru cazul studiat, el se găsește în exces față de compoziția heteroazeotropului benzen—apă (domeniul II al curbei $y-x$ din figura 1) care are următoarele caracteristici: $t_{az} = 69{,}25°C$ și $x_{az} = 0{,}704$ fr.-molare [8]. La uscarea benzenului prin fracționare, pe la vîrful coloanei se va obține heteroazeotropul cu temperatura de fierbere 69,25°C, iar pe la bază, benzenul în exces, cu temperatura de 80,1°C.

Deci, de-a lungul coloanei, temperatura va varia cel mult de la 69,25 la 80,1°C. De aceea, constanta de echilibru K_2 se va calcula pentru ambele temperaturi. Datele de solubilitate reciprocă sînt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

SOLUBILITĂȚILE RECIPROCE ALE APEI ȘI BENZENULUI LA DIFERITE TEMPERATURI [17]

Temperatura, °C	Solubilitatea benzenului în apă ($\bar{x}_s$), fr. mol.	Solubilitatea apei în benzen ($1-x_s = x_{2s}$), fr. mol.
30	0,00041	0,0037
40	0,00044	0,0061
50	0,00050	0,0071
60	0,00053	0,0095
69,2	0,00060	0,013
80	0,00070	0,016
90	0,00083	0,021
100	0,001	0,027

La temperatura de fierbere a heteroazeotropului (deci la limita de solubilitate x_{2s} care implică prezența a trei faze la echilibru) solubilitățile reciproce și presiunile de vapori ale celor doi componenți au valorile:

$x_s = 1-0{,}013 = 0{,}987$ fr. mol; $\bar{x}_s = 0{,}0006$ fr. mol; $x_{2s} = 1 - x_s = 0{,}013$ fr. mol; $P_1 = 0{,}7144$ bar; $P_2 = 0{,}3018$ bar.

La temperatura de fierbere a benzenului, solubilitățile și presiunile de vapori au valorile:

$x_s = 1-0{,}016 = 0{,}984$ fr. mol; $\bar{x}_s = 0{,}0007$ fr. mol; $x_{2s} = 1 - x_s = 0{,}016$ fr. mol;
$P_1 = 1{,}0132$ bar; $P_2 = 0{,}4755$ bar.

Metoda Robu

Din ecuația (9):

$$K_2 = \frac{y''}{x''} = \frac{H_2}{P_1} = \frac{P_2}{P_1} \cdot \frac{1-\bar{x}_s}{1-x_s}.$$

Atunci:

$$\text{— pentru } t = t_{az} = 69{,}25°C,\ K_{2s} = \frac{0{,}3018}{0{,}7144} \cdot \frac{1-0{,}0006}{0{,}013} =$$

$$= 32{,}5;$$

– pentru $t = t_{bază} = 80{,}1°C$, $K_2 = \frac{0{,}4755}{1{,}0132} \cdot \frac{1 - 0{,}0007}{0{,}016} =$

$= 29{,}3.$

Metoda Gester

Din ecuația (12):

– pentru $t = t_{az} = 69{,}25°C$, $K_{2s} = \frac{P_2}{P} \cdot \frac{1}{x_{2s}} =$

$= \frac{P_2}{P} \cdot \frac{1}{1 - x_s} = \frac{0{,}3018}{1{,}0132} \cdot \frac{1}{0{,}013} = 22{,}9;$

– pentru $t = t_{bază} = 80{,}1°C$, $K_2 = \frac{0{,}4755}{1{,}0132} \cdot \frac{1}{0{,}016} = 29{,}3$

Metoda Hildebrand

Pentru $t = t_{az}$, $x = x_{2s}$ și $p_2 = P_2$

Atunci, din ecuația (15) se calculează constanta β:

$0 = \beta (1 - 0{,}013)^2 + \lg 0{,}013$, respectiv $\beta = 1{,}936$.

Din legea lui Dalton, $p_2 = Py_2$ și ținînd seama și de condiția $p_2 = P_2$ rezultă:

$y_2 = P_2/P = 0{,}3018/1{,}0132 = 0{,}2978$ și $K_{2s} = y_2/x_{2s} =$

$= 0{,}2978/0{,}013 = 22{,}9.$

Pentru concentrații $0 < x_2 < x_{2s}$, respectiv pentru temperaturi $t_{az} < t < t_{bază}$, constanta K_2 se calculează tot din ecuația (15). De exemplu, pentru $x_2 = 0{,}005$ fr. mol., considerînd variația liniară a temperaturii de fierbere a amestecului cu concentrația x_2 (fig. 10), în domeniul $x_2 \in [0; x_{2s}]$ (fig. 3, domeniul II) rezultă temperatura $t = 75{,}9°C$, iar $P_2 = 0{,}4002$ bar. Atunci, din ecuația (15):

$$\lg \frac{p_2}{P_2} = 1{,}936 (1 - 0{,}005)^2 + \lg 0{,}005; \frac{p_2}{P_2} = 0{,}4137; \quad p_2 =$$

$$= 0{,}4137 \cdot 0{,}4002 = 0{,}1655 \text{ bar};$$

$$y_2 = p_2/P = 0{,}1655/1{,}0132 = 0{,}1633; K_2 = y_2/x_2 =$$

$$= 0{,}1633/0{,}005 = 32{,}66.$$

Pentru $x_2 = 0{,}0005$ fr. mol. același mod de calcul conduce la $K_2 = 39{,}8$.

Metoda Rosen și colaboratorii

Din ecuația (19), la $t = t_{az} = 69{,}25°C$:

$$K_2 (x_{2s}) = \frac{0{,}3018}{1{,}0132} \cdot \frac{1}{0{,}013} = 22{,}9.$$

Pentru $t = t_{bază} = 80{,}1°C$, $x_{2s} = 0{,}016$ fr. mol. iar din ecuația (17) rezultă $\gamma_{2s} \simeq 1/0{,}016 = 62{,}5$. Coeficientul de activitate $\gamma_2(0)$ se calculează din ecuația (28) în felul următor:

– din ecuația (29): $\frac{A}{B} \simeq \frac{\lg (1/0{,}0007)}{\lg (1/0{,}016)} \simeq 1{,}757;$

– din ecuația (25): $q = 2 - 1{,}757 = 0{,}243$;

– se fixează un $x_2 < x_{2s}$ (de exemplu, $x_2 = 0{,}0005$) și din ecuațiile (22) rezultă $z_2 = x_2$;

– din ecuația (28): $\gamma_2(0) = 62{,}5\ (1 + 4{,}6 \cdot 0{,}0005 \cdot 0{,}243 \lg 62{,}5) = 62{,}56$;

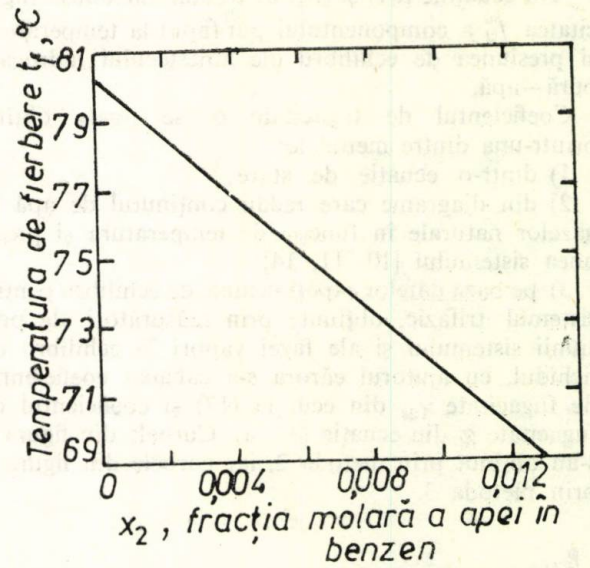


Fig. 10. Variația temperaturii de fierbere cu concentrația x_2 a apei în benzen.

– din ecuația (20): $K_2(0) = \frac{0{,}4755}{1{,}0132} \cdot 62{,}56 = 29{,}3.$

Termenul $4{,}6\, z_2 q \lg \gamma_2$ din ecuația (28) este foarte mic față de 1.

Din acest motiv, mărimile $\gamma_2(0)$ și $K_2(0)$ pot fi considerate practic constante în raport cu concentrația x_2.

Metoda Adler și Lin

Din figura 4, la $t = 69{,}25°C$, se citește $\gamma_{2s} = 98$, iar din relația (32), pentru $FCW = 9{,}73$ (tabelul 1) rezultă:

$$\lg \gamma_{2s} = 2{,}84293 - 0{,}026322 \cdot 69{,}25 + 0{,}00006144\,(69{,}25)^2 +$$

$$+ 0{,}062999 \cdot 9{,}73 + 0{,}0015614\,(9{,}73)^2 = 2{,}07408 \text{ respectiv}$$

$$\gamma_{2s} = 118{,}6.$$

Din relația (31, a), pentru $\varnothing = 1$ și $P = 1{,}013$ bar:

$$K_{2s} = 0{,}3018 \cdot 98/1{,}013 = 29{,}2.$$

Conform figurii 7, pentru concentrații $x_2 < x_{2s}$ (pentru domeniul cu două faze), factorul de corecție F_c va fi mai mic decît 1,20 (prin extrapolare), deci constanta de echilibru K_2 va fi mai mică decît $29{,}2 \times 1{,}20 = 35{,}0$. Aceasta înseamnă că pentru $x \in [0; x_{2s}]$, constanta de echilibru $K_2 \in [29{,}2;\ 35{,}0]$.

Comparînd valorile constantelor de echilibru obținute prin metodele menționate, se observă o bună concordanță între ele, mai ales în cazul constantelor K_{2s} corespunzătoare punctului cu trei faze. Singura anomalie o constituie valoarea mai mică a lui K_2 față de K_{2s} în cazul metodei Robu, dar diferența nu este semnificativă. În tabelul 3 sînt prezentate valorile comparative ale constantelor de echilibru K_{2s} și K_2. În ceea ce privește exactitatea acestor constante de echilibru, ea depinde de exactitatea variației coeficientului de activitate γ_{2s} cu temperatura și a solubilității x_{2s}.

Exemplul 2. Să se calculeze constanta de echilibru a apei în propenă la presiunea de 20 bar. La această presiune, temperatura de fierbere a azeotropului propenă—apă este de 45,2°C, iar a propenei, de 49,5°C. Calculul se face prin metoda lui Adler şi Lin.

Rezolvare

La temperatura de 45,2°C, din figura 4, $\gamma_{2s} = 720$ iar din literatură, $P_2 = 0{,}0964$ bar.

Din figura 8, la $P = 20$ bar şi $t = 45{,}2$°C rezultă $\varnothing = 0{,}9$.

Din ecuaţia (31, a):

$$K_{2s} = 0{,}0964 \cdot 720/20 \cdot 0{,}9 = 3{,}856.$$

Din ecuaţia (17), $x_{2s} = 1/720 = 0{,}00139$ fr. molară, faţă de valoarea experimentală 0,0025 [17].

2. Calculul necesarului de talere teoretice

În funcţie de constanta sau constantele de echilibru K_2, relaţia de echilibru se poate exprima printr-o dreaptă sau o curbă de echilibru. În ultimul caz, pentru calculul necesarului de echilibre teoretice se apelează fie la metoda analitică Sorel, fie la metoda grafică McCabe-Thiele [12, 15, 16]. În primul caz, cînd constanta K_2 nu variază sensibil de-a lungul coloanei, calculul necesarului de talere teoretice N se poate face cu relaţia (34) a lui Robu [12], specifică secţiei de stripare a coloanei de fracţionare, întrucît la uscarea hidrocarburilor sau recuperarea unor substanţe organice din ape reziduale coloanele au, de obicei, numai secţie de stripare (fig. 11).

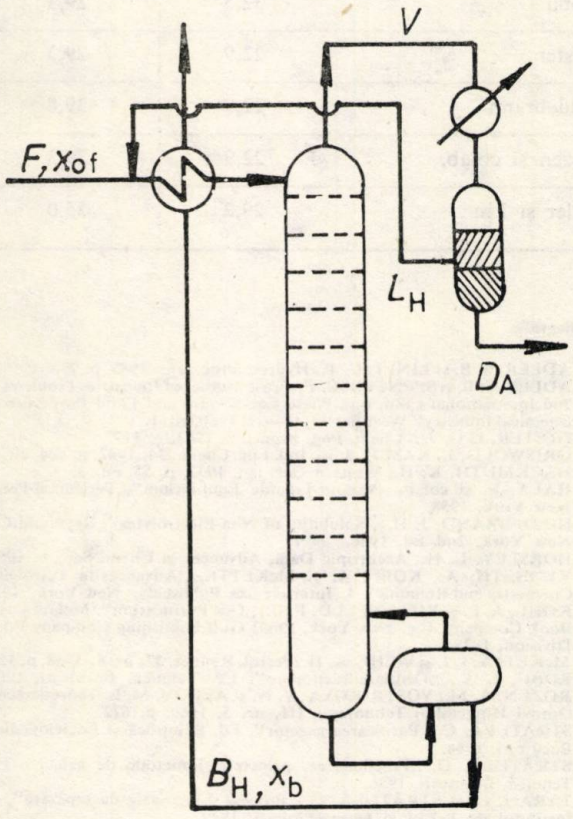


Fig. 11. Coloana de uscare a hidrocarburilor:
L_H — debitul refluxului de hidrocarbură; D_A — debitul produsului de vîrf al coloanei (apa); B_H — debitul produsului de bază al coloanei (hidrocarbura uscată).

$$N = \frac{\lg\left[\frac{x_f}{x_b}\left(K - \frac{L}{V}\right) + \left(\frac{L}{V} - 1\right)\right] - \lg(K-1)}{\lg\left(K \cdot \frac{V}{L}\right)} \qquad (34)$$

unde:

x_f^* reprezintă fracţia molară a solutului în fluxul de alimentare a coloanei;

$^*x_b$ — fracţia molară a solutului în produsul de bază al coloanei;

K — constanta de echilibru a solutului, respectiv panta dreptei de echilibru (în cazul uscării hidrocarburilor uşoare $K = K_{2s} \simeq K_2$);

L, V — debitul molar de lichid, respectiv de vapori ($L = F + L_H$, fig. 11);

$\frac{V}{L}$ — raţia de stripare sau inversul pantei dreptei de operare din metoda grafică simplificată [12, 15, 16].

Exemplul 3. Să se calculeze necesarul de talere teoretice la uscarea benzenului cunoscînd următoarele date:

— debitul de alimentare $F = 100$ kmol/h;

— concentraţia x_f a apei în benzenul de alimentare 0,0061 fr. molară (solubilitatea apei în benzen la 40°C, v. tabelul 2);

— concentraţia x_b a apei în benzenul uscat (produsul de bază) 0,00005 fr. molară (50 p.p.m.);

— panta dreptei de echilibru K_2 pe domeniul de concentraţie $x_f \cdots x_b$ se va lua egală cu 29,3.

Rezolvare

Dacă se consideră că din alimentarea coloanei $(L = F + L_H^{**})$ se vaporizează 10% $(V/L = 0{,}1)$ rezultă:

$$N = \frac{\lg\left[\frac{0{,}0061}{0{,}00005}(29{,}3 - 10) + (10 - 1)\right] - \lg(29{,}3 - 1)}{\lg(29{,}3 \cdot 0{,}1)} =$$

$$= 4{,}1$$

Este evident că prin creşterea raţiei de stripare V/L, necesarul de talere va fi mai mic, însă consumul energetic va fi mai mare. De exemplu, pentru $V/L = 0{,}2$:

$$N = \frac{\lg\left[\frac{0{,}0061}{0{,}00005}(29{,}3 - 5) + (5 - 1)\right] - \lg(29{,}3 - 1)}{\lg(29{,}3 \cdot 0{,}2)} =$$

$$= 2{,}63$$

iar consumul energetic va fi dublu. Valoarea V/L care va conduce la un minim al cheltuielilor totale reprezintă raţia optimă de stripare, care variază de la un sistem la altul. Ea se stabileşte printr-un calcul tehnico-economic.

* Cînd alimentarea se face la o temperatură mult mai mică decît temperatura de fierbere, trebuie să se ţină seama şi de condiţia termică a alimentării [12, 15, 16].

** Din bilanţul material în jurul coloanei rezultă că L_H reprezintă circa 3,2% din F).

3. Eficacitatea talerului şi a umpluturii

La uscarea hidrocarburilor sau la recuperarea unor substanţe organice din apele reziduale, eficacitatea medie globală E_m a talerelor este mult mai mică decît în cazurile obişnuite de fracţionare. De exemplu, datele obţinute de Gester [3] la o coloană industrială de uscare a *n*-hexanului au arătat că eficacitatea medie a talerelor este sub 10% (între 4,0 şi 7,6%). Dacă se compară aceste valori cu datele de eficacitate din figura 12 rezultă că valorile obţinute de Gester se plasează pe porţiunea extrapolată a curbei din figura 12. Astfel:

- pentru $t = 60°C$, $x_{2s} = 0{,}003$ fr. molară [3];
- din ecuaţia (17), $\gamma_{2s} = 1/0{,}003 = 333$, valoare asemănătoare cu cea din figura 4;
- la $t = 60°C$, $P_2 = 0{,}2057$ bar;
- din ecuaţia (31, a), $K_{2s} = 0{,}2057 \cdot 333/1{,}013 = 67{,}6$;
- la 60°C, $\mu = 0{,}62 \cdot 10^{-3}$ kg/ms;
- abscisa graficului din figura 12 va fi: $10^4 K_{2s} \cdot \mu = 10^4 \cdot 67{,}6 \cdot 0{,}62 \cdot 10^{-3} = 419$;
- din figura 12 rezultă $E_m = 6\% = 0{,}06$, valoare în perfectă concordanţă cu cele obţinute de Gester.

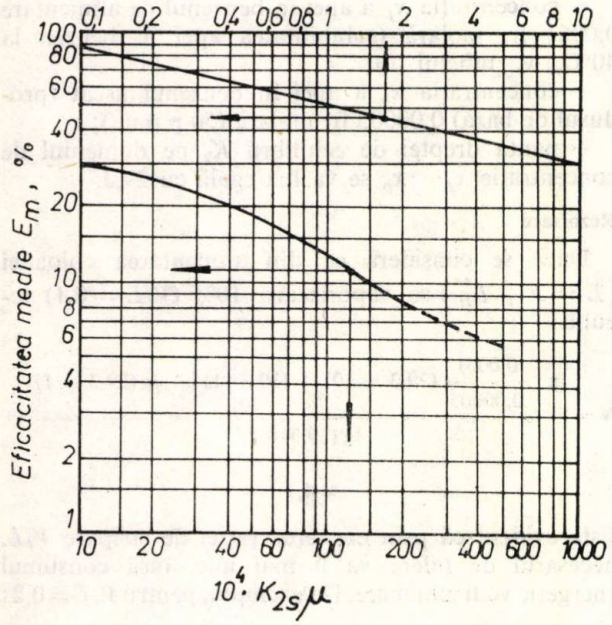


Fig. 12. Corelaţia grafică a variaţiei eficacităţii medii a talerelor cu produsul $K\mu$ în cazul absorbţiei [9].

Comparînd această valoare cu cele înregistrate în fracţionările obişnuite, unde $E_m = 0{,}5-0{,}8$, rezultă că la uscarea hidrocarburilor eficacitatea talerului este de circa 8—13 ori mai mică. Acelaşi raport se păstrează şi în cazul cînd se folosesc coloane cu umplutură. Experienţele efectuate de autor la uscarea alcoolului 2-etilhexilic cu ajutorul unei coloane cu umplutură au arătat că eficacitatea de contactare a umpluturii, respectiv înălţimea echivalentă a unui taler teoretic (IETT), este de 12 ori mai mică, respectiv IETT de 12 ori mai mare decît în cazul separării amestecului binar benzen—tetraclorură de carbon.

4. Alte aspecte privind uscarea hidrocarburilor

Folosirea fracţionării ca mijloc de uscare a hidrocarburilor este limitată de conţinutul de apă al fluxului de alimentare ce trebuie uscat, dar, mai ales, de cheltuielile de investiţie şi de operare, cînd se urmăreşte reducerea conţinutului de apă la valori extrem de reduse datorită eficacităţii scăzute a talerelor. În plus, capacitatea de uscare prin fracţionare a hidrocarburilor care conţin şi apă antrenată mecanic este limitată de compoziţia punctului de rouă al vaporilor de la vîrful coloanei. Cînd conţinutul de apă al fluxului de alimentare este mai mare decît cel corespunzător compoziţiei punctului de rouă la temperatura şi presiunea din vîrful coloanei, apa va condensa şi va părăsi coloana prin bază.

Dacă se urmăreşte uscarea unei benzine care la presiunea de lucru conţine şi hidrogen, acesta va părăsi coloana pe la vîrf împreună cu apa, iar benzina uscată, pe la bază. În lipsa hidrogenului, apa fiind componentul mai volatil va părăsi coloana tot pe la vîrf, dar temperatura necesară vaporizării apei va fi mai mare decît în cazul prezenţei hidrogenului.

Tabelul 3

VALORILE COMPARATIVE ALE CONSTANTELOR DE ECHILIBRU K_{2s} şi K_2 OBŢINUTE PRIN DIFERITE METODE

Metoda	K_{2s}	K_2
Robu	32,5	29,3
Gester	22,9	29,3
Hildebrand	22,9	39,8
Rozen şi colab.	22,9	29,3
Adler şi Lin	29,2	35,0

Bibliografie

1. ADLER, S. B. şi LIN, T. C. T., Hydroc. Proc., apr. 1985, p. 99.
2. ADLER, S. B. şi SPENCER, C. F. ,,Case Studies of Industries Problems", 2nd International Conf. on ,,Pnase Equilibrium and Fluid Properties in Chemical Industry" West Berlin, 17—21, 1980, cit. 1.
3. GESTER, G.G. Jr., Chem. Eng. Progr., 3, 1947, p. 117.
4. GRISWOLD, J., KASCH, J. E., Ind. Eng. Chem., **34**, 1942, p. 804, cit. 3.
5. HACKMUTH, K. H., Western Gas, ian. 1932, p. 55, cit. 3.
6. HALA, E. şi colab. ,,Vapour-Liquide Equilibrium", Pergamon-Press, New York, 1958.
7. HILDEBRAND, J. H., ,,Solubility of Non-Electrolytes", Reynhold Co. New York, 2nd Ed. 1936.
8. HORSLEY, L. H., Azeotripic Data, Advances in Chem. Ser., 6, 1952.
9. KENNETH, A., KOBE, A. şi McKETTE, ,,Advances in Petroleum Chemestry and Refining", I., Intersciences Publishers, New-York, 1958
10. KOHL, A. L. şi RIESENFELD, F. C., ,,Gas Purification", McGraw-Hill Book Company, Inc. New York, 1960; Gulf Publishing Company Book Division, 1979.
11. McKETTA, J. J. şi WEHE, A. H., Petrol. Refiner, **37**, nr. 8, 1958, p. 153.
12. ROBU, I. V., ,,Distilare-fracţionare", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1963.
13. ROZEN, A. M., VOSTRIKOVA, V. N. şi AEROV, M. E. Teoreticeschie Osnovî Himiceskoi Tehnologii, **III**, nr. 5, 1969, p. 672.
14. STRĂTULĂ, C. ,,Purificarea gazelor", Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1984.
15. STRĂTULĂ, C. ,,Fracţionarea, principii şi metode de calcul", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1986.
16. TARAN, C. şi STRĂTULĂ, C. ,,Procese difuzionale de separare", **1**, Institutul de Petrol şi Gaze—Ploieşti, 1979.
17. * * * Technical Data-Book-Petroleum Refining, American Petroleum Institute, Division of Refining New York, 1966.

Intrat în redacţie: 14.III.1986

IOAN CIOLAN

Folosirea ecuației Gibbs-Helmholtz în simularea coloanelor de rectificare

C. Z.: 66.048.37

Simularea coloanelor de rectificare se bazează, în prezent pe trei legi: conservarea masei, conservarea energiei și echilibrul între faze. Ecuația Gibbs-Helmholtz constituie o legătură între ultimele două, care nu mai poate fi neglijată în prezent.

The simulation of the rectification columns is based on three laws: mass conservation, energy conservation and vapour-liquid equilibrium. The Gibbs-Helmholtz equation constitutes a link between the last two laws that can not be neglected nowadays.

Симулирование ректификационных колонн базируется в настоящее время на трех законах: сохранение массы, сохранение энергии и межфазное равновесие. Уравнение Гиббса-Гель мгольца представляет собой связь между последними двумя, которой нельзя больше пренебрегать.

Posibilitatea utilizării calculatorului electronic pentru simularea coloanelor de rectificare a permis abordarea unor cazuri complicate cu multe talere și componenți, eventual polari.

În asemenea situații, se constată frecvent o convergență lentă a calculelor, totdeauna iterative; de multe ori, soluția nu poate fi obținută, chiar dacă se folosesc proceduri de convergență dintre cele mai rafinate.

Ignorarea ecuației Gibbs-Helmholtz poate explica adesea situația și determină calitatea necorespunzătoare a simulării.

Prin calitatea simulării se înțelege în această lucrare apropierea dintre valorile calculate și cele măsurate sau măsurabile experimental, în coloană.

Utilizarea ecuației Gibbs-Helmholtz poate fi globală, sau pentru fiecare component, și poate lua forme diverse. De altfel, în general, utilizarea calculatorului pentru simularea coloanelor de rectificare necesită o selecție specifică [1, 2, 3] de relații termodinamice, de exemplu:

$$f_i = f_i^0 \cdot \gamma_i \cdot x_i = \varphi_i \cdot P \cdot y_i = P_s^i \cdot \varphi_{s,i}^0 \cdot \gamma_i \cdot x_i \qquad (1)$$

$$K_i = y_i / x_i. \qquad (2)$$

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T}\right)_{P,\,x} = -\frac{\Delta \bar{H}_i}{RT^2} \qquad (3)$$

$$\left(\frac{\partial \ln F}{\partial T}\right)_{P,\,x} = -\frac{\Delta \bar{H}}{RT^2} \qquad (3a)$$

$$\ln F = \sum x_i \ln \left(\frac{f_i}{x_i}\right) \qquad (4)$$

$$\ln \varphi = \sum x_i \cdot \ln \bar{\varphi}_i \qquad (5)$$

$$\gamma_i = \bar{\varphi}_i / \varphi_i \qquad (6)$$

$$\left(\frac{\partial \ln \left(f_i/f_i^0\right)}{\partial T}\right)_{P,\,x} = -\frac{\bar{H}_i^E}{RT^2} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{P,\,x} \qquad (7)$$

Relațiile sînt clasice, cu excepția ecuațiilor (5, 6) mai puțin cunoscute [2].

Ecuația Gibbs-Helmholtz (3, 3*a*, 7) leagă calculul fugacităților de calculul entalpiilor. Dacă ambele calcule pornesc de la o ecuație de stare unică, rezultatele sînt evident consistente. În caz contrar, pot apare incompatibilități pe care ecuația Gibbs-Helmholtz le pune în evidență, atît calitativ cît și cantitativ.

Informațiile calitative pe care le poate produce ecuația Gibbs-Helmholtz sînt ilustrate de următoarele două exemple:

A. Din prima ecuație de definiție (1) și din ecuația (3), se obține [1] relația (7), care arată că simularea cu ecuații de calcul al coeficienților de activitate, care produc rezultate independente de temperatură, este corectă numai pentru soluții atermale.

Ca regulă utilă de construcție a programelor de simulare, nu trebuie folosite ecuațiile Margules, van Laar sau altele cu coeficienți independenți de temperatură, decît dacă soluțiile supuse separării sînt, cu o bună aproximație, atermale.

B. Pentru soluții regulare se obține:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{P,\,x} = -\frac{\bar{H}_i^E}{RT^2} = -\frac{\bar{G}_i^E}{RT^2} = -\frac{RT \ln \gamma_i}{RT^2} = -\frac{\ln \gamma_i}{T}$$

sau:

$$\ln \gamma_i = \frac{\bar{H}_i^E}{RT} \qquad (8)$$

Ing. IOAN CIOLAN, Centrul de Calcul — București.

adică, pentru asemenea soluții, logaritmul coeficientului de activitate este proporțional cu entalpia în exces și invers proporțional cu temperatura.

Ca regulă utilă de construcție a programelor de simulare, se recomandă să nu se folosească ecuații de calcul pentru soluții regulare în cazul soluțiilor care nu respectă ecuația (8).

C. Evaluarea compatibilității dintre calculele de echilibru și cele termice a fost efectuată folosind lucrarea [5], în care este descrisă simularea unor coloane pentru separarea hidrocarburilor.

Modelul matematic folosește polinoame pentru calculul constantelor de echilibru și relațiile Yen-Alexander pentru calculul entalpiilor.

A fost luat în considerație amestecul de alimentare a unei coloane de depropanizare. Valorile calculate pornind de la ecuațiile Yen-Alexander [6] și de la polinoamele pentru constante de echilibru [5] sînt prezentate în tabelul 1.

Se constată că amestecul considerat manifestă o comportare inegală pentru cei 10 componenți.

Comparînd coloana (*3*) cu coloanele (*6*) sau (*12*) din tabel se observă că variația cu temperatura a constantelor de echilibru, pentru componenți ușori, este mai lentă decît cea previzibilă cu ajutorul ecuației Yen-Alexander. Pentru componenții grei, situația se inversează. Diferențele variază între 15—50%.

Pe de altă parte, din compararea căldurilor de vaporizare măsurate [9] din coloana (*13*) cu cele calculate, se constată că primele sînt mereu mult mai mari decît ultimele. Toate aceste constatări pot explica nepotrivirile apreciabile dintre temperaturile calculate și cele observate pe coloane și, în parte, variația mare a eficacității talerelor admisă [5] pentru a explica comportamentul coloanelor de rectificare simulate.

D. În cazul utilizării corelației Chao-Seader [7] pentru calculul constantelor de echilibru lichid-vapori, controlul prin ecuația Gibbs-Helmholtz al corespondenței cu calculul entalpiilor are trei secțiuni distincte, și anume:

Controlul corespondenței dintre: a) ν^0 și entalpia lichidului pur; b) γ și entalpia în exces; c) $\varnothing$ și entalpia vaporilor.

Adoptarea metodelor folosite este, în consecință, complexă dar clară. Se observă ușor că cele mai importante abateri de la modelul ce simulare perfect provin din (a), pentru că aici efectele termice sînt cele mai mari.

Fiind recomandată [7] metoda Pitzer-Curl de calcul pentru ν^0, corespondența fugacitate—entalpie în simulare se poate obține folosind aceeași metodă și pentru calculul entalpiilor.

La fel, dacă γ este calculat cu metodele soluțiilor regulare, entalpia de amestec al fazei lichide se va calcula cu relația (8) pentru respectarea ecuației Gibbs-Helmholtz.

În continuare, entalpia vaporilor se calculează cu ecuația cu care se calculează $\varnothing$, Redlich—Kwong în [7].

Dacă nu pot fi folosite aceleași relații pentru fugacități și pentru entalpii, este preferabil ca relațiile alese să fie testate numeric prin construcția unui tabel ca tabelul 1.

Tabelul 1

CALCULUL ENTALPIILOR, cal/mol

Nr. crt.	Cod component	$-RT^2\frac{d\ln k}{dT}$, cal/mol	$\bar{H}_i^L$	H_i^V	$\bar{L}_{Vi}$	H_i^L	$\bar{H}_i^{0V}$	$\bar{L}_{Vi}^E$	$\bar{H}_i^{VE}$	$\bar{H}_i^{LE}$	L_{Vi}	L_{Vi} exp	x_i
1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*	*9*	*10*	*11*	*12*	*13*	*14*
1	C_2H_4	1 967,7	—2 808,6	—454,6	2 354	—2 727,9	—476, 7	102,8	22	85,7	2 251,2	3 240	0,076721
2	C_2H_6	2 200,2	—2 994	—521,6	2 472,4	—2 492,5	—476, 6	456,6	45	501,5	2 015,8	3 517	0,088457
3	C_3H_6	2 605,3	—3 482,4	—672,6	2 809,8	—3 464,2	—672, 3	17,9	0,25	18,2	2 811,9	4 400	0,13029
4	C_3H_8	2 806,5	—3 451	—7 36,7	2 714,3	—3 449,1	—742, 6	7,8	5,9	1,9	2 706,5	4 490	0,085998
5	C_4H_8	3 421	—3 843	—864,7	2 978,2	—3 838,5	—896	34,7	31,3	3,5	2 943,5	5 090	0,090421
6	C_4H_8	3 421	—3 964,8	—869,3	3 095,5	—3 963,7	—893, 8	25,6	24,5	1,1	3 070	5 440	0,17262
7	C_4H_6	3 527	—3 983,7	—829	3 154,7	—3 984,6	—837, 3	7,5	8,3	0,9	3 147,2	5 840	0,000947
8	C_4H_{10}	3 501,1	—3866,9	—908,8	2 958,1	—3 851,8	—965, 7	72	57	15	2 886,2	5 350	0,24949
9	C_5H_{12}	4 333,3	—4 187	—1 056,7	3 130,2	—4 095,5	—1 227,7	262,6	171	91,5	2 867,8	6 160	0,090191
10	C_6H_{14}	5 043,0	—4 460,5	—1 181,4	3 279,1	—4 226	-1 533,6	586,6	352,2	243,3	2 692,6	6 890	0,014865

Coloana: *(3)* = Din derivata polinoamelor pentru K din [5];
(6) = *(4)* — *(5)* Yen Alexander — componenții în amestec;
(9) = *(11)* — *(10)* Yen Alexander — entalpii în exces;
(12) = *(7)* — *(8)* Yen Alexander — componenți puri;
(13) = călduri de vaporizare;
(14) = compoziția amestecului în fracțiuni molare.

3. Concluzii

Ecuaţia Gibbs-Helmholtz, bine folosită poate să controleze calitatea şi aplicabilitatea metodelor de calcul termodinamic utilizate în modelele de simulare a coloanelor de rectificare şi să suplinească, la nevoie [4], metodele de calcul al entalpiilor cu ajutorul relaţiei (3), cînd există relaţii satisfăcătoare pentru calculul fugacităţilor.

Se observă că relaţiile pentru calculul fugacităţilor sînt mai uşor de verificat experimental, prin analiza compoziţiei fazelor în echilibru, decît relaţiile pentru calculul entalpiilor. Ecuaţia Gibbs-Helmholtz face prima verificare suficientă, uşurînd mult şi verificarea calităţii modelului de simulare.

Notaţii

f_i — fugacitatea componentului „i" în soluţie, atm
f_i^0 — idem pur, atm
F — fugacitatea globală a amestecului policomponent, atm
G_i^E — energia liberă de amestecare, parţial molară, pentru componentul „i"
$\overline{H}$ — entalpie molară a soluţiei, cal/mol
H_i — entalpie parţial molară a componentului „i" în soluţie, cal/mol
H_i^E — idem în exces, cal/mol
K_i — constantă de echilibru
L_V — căldura de vaporizare pentru component pur, cal/mol
L_V — căldura de vaporizare pentru component în soluţie, cal/mol
P_i — presiune, atm
P_s — presiune de saturaţie a componentului „i", atm
R — constantă gaze ideale, cal/mol·K
T — temperatura absolută, K
X — fracţii molare lichid
Y — fracţii molare vapori
γ_i — coeficient de activitate
Δ — variaţia de la fluidul în stare ideală pînă la starea reală.
$\varnothing_i$ — coeficient de fugacitate a componentului „i" pur
$\varnothing_i$ — idem, în amestec
$\varnothing_{si}^0$ — idem, pur la saturaţie
$\varnothing$ — idem, global pentru amestec
ν° — coeficient de fugacitate pentru lichid pur la temperatura şi presiunea soluţiei
L, V — indice pentru lichid respectiv vapori

Bibliografie

1. PRAUSNITZ, J. M., „Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", Prentice-Hall Inc. N. Jersey, 1969, p. 185.
2. KÖPPSEL, R., „Ausgewählte Rechnerische Methoden der Verfahrenstechnik". Ak. Verlag Berlin, 1974, p. 240.
3. BALZHISER, R. E., SAMUELS M. şi ELIASSEN J., „Chem. Eng. Thermodynamics". Prentice-Hall Inc. N. Jersey, 1972, p. 397.
4. RENON, H., „Calcul sur ordinateur des equilibres l/v et l/l" Ed. Technip, Paris, 1971, p. 20.
5. PETRYSCHUK, W. F. şi JOHNSON, A. I., Canad. J. Chem. Eng. oct., 1966. p. 241.
6. JOHNSON, W. şi COLVER, C. P., Hydrocarbon Proc. **48**, nr. 1, 1966, p. 127.
7. CHAO, K. C. şi SEADER, J. D., AICHEJ, **7**, nr. 4, 1961, p. 598.
8. CURL, R. F. şi PITZER, K., I/EC **50**, nr. 20, 1958, p. 265.
9. * * * manualul inginerului chimist, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1952.

Intrat în redacţie: 26.V.1986

recenzii

L. DÖHRING şi G. GOHLISCH: „Grundlagen der organischen Chemie". **Bazele chimiei organice.** Ed. a 5-a revăzută, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1986, 351 pag.

Volumul recenzat, recomandat în R.D.G. ca material didactic pentru şcoli tehnice cu profil chimic, reprezintă un manual introductiv pentru studiul chimiei organice. Tratarea materialului este axată, în primul rînd, pe tipuri de reacţii, cu intenţia de a dezvolta capacitatea de a gîndi chimic la cei ce studiază chimia organică, de a cuprinde sintetic variatele domenii ale acestei ştiinţe în interdependenţa lor şi de a aplica legităţile generale învăţate la diversele situaţii pe care practica le pune în faţa specialistului. Lucrarea este împărţită în 10 capitole. Primul capitol se referă la unele noţiuni generale de bază ale chimiei organice: reguli de nomenclatură, conceptele de structură, configuraţie şi izomerie, legăturile chimice întîlnite în chimia organică şi efectele electronice caracteristice, forţele intermoleculare şi fenomenele condiţionate de acestea, reacţiile chimice — clasificarea şi energetica acestora şi relaţiile acido-bazice în cadrul chimiei organice.

Urmează 8 capitole consacrate tipurilor de reacţie cel mai des întîlnite în chimia organică: capitolul al 2-lea — reacţii radicalice; 3 — substituţii şi eliminări nucleofile; 4 — adiţii electrofile şi nucleofile la legături multiple carbon-carbon; 5 — reacţii tipice structurilor aromatice; 6 — reacţii ale compuşilor carbonilici; 7 — reacţiile altor compuşi cu legături multiple carbon-heteroatom (nitrili, CO_2, CS_2, izocianaţi, cetene, CO) şi acelea ale epoxizilor; 8 — reacţiile heteroanalogilor compuşilor carbonilici (nitro- şi nitrozoderivaţi, derivaţi de acizi sulfonici) şi capitolul al 9-lea — obţinerea compuşilor macromoleculari sintetici.

În fiecare din aceste capitole, se expun, pe scurt, bazele teoretice ale tipului de reacţie dat, subîmpărţirea reacţiilor de acelaşi tip general după criterii mecanistice sau după tipul de substrat, factorii ce influenţează desfăşurarea reacţiilor de tipul respectiv şi se dau exemplele cele mai caracteristice de reacţii — accentul fiind pus pe reacţiile ce stau la baza unor procese industriale importante. Ultimul capitol — al 10-lea — introdus abia în ediţia a 3-a a manualului recenzat — are denumirea „Clase selectate de compuşi organici şi exemple reprezentative" şi este consacrat chimiei organice descriptive. Capitolul ocupă aproape o treime din volumul lucrării şi are în cuprins paragrafe referitoare la alcani, hidrocarburi nesaturate, arene, hidrocarburi halogenate, alcooli şi fenoli, eteri, amine, nitroderivaţi, aldehide şi cetone, acizi carboxilici, derivaţi ai acizilor carboxilici, compuşi heterociclici, compuşi macromoleculari sintetici, hidraţi de carbon, proteine. Fiecare clasă de compuşi este tratată foarte succint, prezentîndu-se caracteristicile generale ale acesteia, principalele metode de preparare a compuşilor ce fac parte din clasa tratată, accentul punîndu-se pe metodele cu aplicaţii industriale; de asemenea, se prezintă extrem de scurt reprezentanţii cei mai importanţi ai clasei respective: preparare, utilizare şi unele proprietăţi fizice tabelate (p.t., p.f., pk_a).

În încheiere, se prezintă o bibliografie foarte succintă. Manualul este prevăzut de asemenea cu un index de subiecte detaliat. Un merit incontestabil al lucrării recenzate este acela că poate contribui la dezvoltarea gîndirii chimice prin materialul primelor nouă capitole care ar putea fi asimilate unui curs elementar de mecanisme ale reacţiilor organice. Însuşirea cunoştinţelor este sprijinită de numeroase exerciţii propuse spre rezolvare incluse organic în firul expunerii temelor. Totodată, este de subliniat tendinţa autorilor de a scoate în evidenţă şi lămuri mai bine aspectele chimiei organice legate de practica industrială. Este însă discutabilă utilitatea separării aspectelor teoretice de cele descriptive într-un manual care trebuie să aibă un caracter introductiv şi eficienţa prezentării teoriei reacţiilor organice — fie şi într-o formă simplă — fără ca aceasta să fie îmbinată sau susţinută de cunoaşterea materialului faptic corespunzător.

Cartea recenzată poate fi foarte utilă celor ce predau chimia organică la nivel mediu şi superior, prin expunerea succintă şi clară a materialului.

TAMARA AMBRUS

GRIGORE BOZGA
RAUL MIHAIL
OVIDIU MUNTEAN

Conducerea optimală a reactoarelor cu deplasare

II. Reactor catalitic adiabat, multistrat

C.Z.: 66.023.23:681.5.019.23

Pentru un reactor catalitic adiabat multistrat, cu reacţie reversibilă exotermă şi activitatea catalizatorului variabilă în timp, se determină evoluţiile temperaturilor de intrare pe straturi, corespunzătoare maximizării producţiei pe o perioadă dată de operare. Se studiază, de asemenea, efectul cineticii dezactivării catalizatorului asupra acestor evoluţii.

The evolution of the layer temperatures corresponding to the maximizing of the production in a given operating period is determined for an adiabat, multilayer catalytic reactor with exothermal reversible reaction and changeable catalytic activity. The effect of the kinetics of the catalyst deactivation is also studied.

Для многослоистого, адиабатического каталитического реактора с экзотермической абратимой реакцией и меняющейся во времени активностью катализатора определяется из менение температуры нс входе, по слоям, соответствующее максимизации производства на заданный период работы. Изучается также, эффект кинетики дезактивации катализатора на это изменение.

O serie de procese catalitice au loc în reactoare operate adiabat, cu răciri sau încălziri intermediare ale amestecului de reacţie, necesare fie pentru a preîntîmpina depăşirile unor limite extreme de temperatură impuse tehnologic, fie pentru a mări distanţa faţă de starea de echilibru, în cazul reacţiilor reversibile (oxidarea bioxidului de sulf, sinteza amoniacului, sinteza metanolului, dehidrogenarea etilbenzenului etc.).

În operarea unui astfel de sistem, trebuie să fie luate în considerare atît fenomenul de dezactivare a catalizatorului, cît şi aspectul termodinamic al limitării conversiei maxime realizabile, la valoarea corespunzătoare echilibrului chimic, important, mai ales, în cazul reacţiilor exoterme.

1. Formularea problemei

În cele ce urmează, se consideră un reactor format din trei straturi succesive de catalizator (fig. 1), în care are loc o reacţie reversibilă exotermă de tipul $A \rightleftarrows B$, cu caracteristici variabile în timp, ca urmare a dezactivării catalizatorului, Pentru un astfel de sistem, se prezintă determinarea evoluţiilor optime în timp ale temperaturilor de intrare a amestecului de reacţie pe cele trei straturi, precum şi efectul cineticii fenomenului de dezactivare asupra acestor evoluţii.

Viteza transformării chimice se consideră dată de expresia:

$$V_{R,A} = (k_1 C_A - k_2 C_B)\cdot a;\quad k_{i(T)} = k_{i0}\, e^{-Ei/RT},\ i = 1,2 \qquad (1)$$

Activitatea catalizatorului se consideră variabilă în timp, după legea:

$$\frac{\partial a}{\partial t} = -k_{a(T)}\cdot a^2;\quad k_{a(T)} = k_{a,0}\, e^{-Ea/RT} \qquad (2)$$

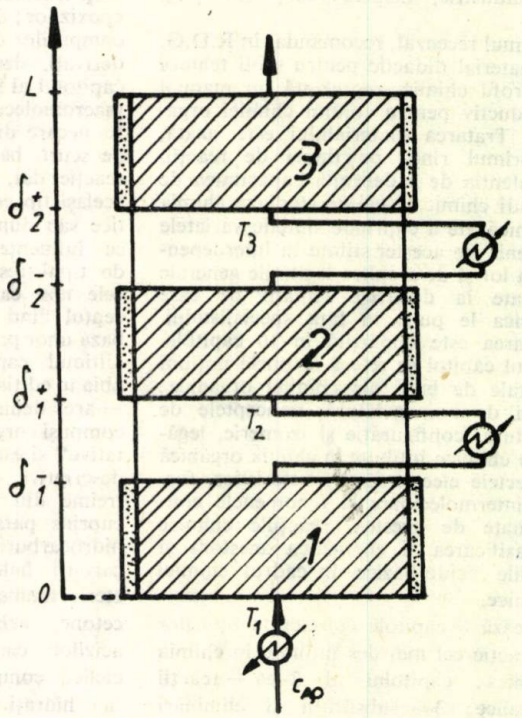


Fig. 1.

Dr. ing. GRIGORE BOZGA, şi dr. ing. OVIDIU MUNTEAN, Institutu Politehnic – Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Modelul matematic al reactorului este constituit din ecuațiile de bilanț masic și termic scrise în ipoteza modelului de curgere ideală, cvasiomogen și regim termic adiabat [1]:

$$w \cdot \frac{\partial C_A}{\partial x} + (k_1 C_A - k_2 C_B)a = 0 \tag{3}$$

$$T_{(x,t)} = T_{i(t)} + \left[C_{B(x,t)} - C_{B,i(t)}\right] \frac{(-\Delta H_{RA})}{\rho C_p} \tag{4}$$

în care T_i și $C_{B,i}$ reprezintă temperatura amestecului de reacție și, respectiv, concentrația produsului B, la intrarea pe stratul i. Presiunea de lucru se consideră constantă, în întregul sistem de reacție.

Reactorul este prevăzut cu schimbătoare de căldură ce permit modificarea continuă în timp a temperaturilor T_1, T_2, T_3 de intrare în straturi. Se vor determina evoluțiile celor trei temperaturi, care asigură maximizarea producției totale a reactorului pe o perioadă de operare cuprinsă între două reactivări succesive ale straturilor catalitice, echivalentă (la debit de reactant constant în timp), cu maximizarea indicelui de performanță:

$$I = \int_0^{t_f} C_{B(L,t)}\, \mathrm{d}t \tag{5}$$

Se introduc variabilele adimensionale:

$$z = \frac{x}{L};\ \tau = \frac{t}{t_f};\ x_1 = \frac{C_B}{C_{A0}};\ x_2 = \frac{RT}{E_1};\ x_3 = a$$

$$u_i = \frac{RT_i}{E_1},\ i = 1,3;\ r = \frac{E_1}{E_a};\ r_1 = \frac{E_2}{E_1};\ \beta_i = \frac{k_{i_0} \cdot L}{w},$$

$$i = 1, 2 \tag{6}$$

$$\rho = k_{a,0}\, t_f;\ \Delta T_{ad} = \frac{-(\Delta H_{RA}) C_{A0} R}{\rho C_p E_1}$$

$$u^* = RT^*/E_1;\ u_* = RT_*/E_1$$

Ecuațiile (2)÷(4), devin:

$$\frac{\partial x_1}{\partial z} = x_3\left[\beta_1 \exp\left(-\frac{1}{x_2}\right)(1 - x_1) - \beta_2 x_1 \exp\left(-\frac{r_1}{x_2}\right)\right] =$$

$$= f_1(x_1, x_3, u_i) \tag{7}$$

$$x_2(z, \tau) = u_i(\tau) + \Delta T_{ad}[x_1(z, \tau) - x_1(\delta_i, \tau)],$$

$$i = 1, 3 \tag{8}$$

$$\frac{\partial x_3}{\partial \tau} = -\rho x_3^2 \exp\left(-\frac{1}{r x_2}\right) = f_3(x_1, x_3, u_i) \tag{9}$$

Indicele de performanță (de maximizat) se poate aduce la forma:

$$I = \int_0^1 x_1(1, \tau)\, \mathrm{d}\tau \tag{10}$$

2. Soluționarea problemei și analiza rezultatelor

Pentru soluționarea problemei de conducere optimală astfel formulată, se aplică algoritmul prezentat în [4]. În acest caz, intervin următoarele particularizări (notațiile din [4]):

— în indicele de performanță (8):

$$G = 0;\ G_2 = x_{1(1,\tau)};\ G_1 = 0$$

— în ecuațiile de stare (6):

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix};\ X = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix};\ F = \begin{pmatrix} f_1 \\ 0 \\ f_3 \end{pmatrix}$$

— funcționalele hamiltonian:

$$H = p_1 \left\{ -\frac{\partial x_1}{\partial z} + \beta_1 x_3 \exp\left(-\frac{1}{x_2}\right)\left(1 - x_1\right) - \right.$$

$$\left. - \beta_2 x_1 x_3 \exp\left(-\frac{r_1}{x_2}\right)\right\} - p_3 \rho x_3^2 \exp\left(-\frac{1}{r x_2}\right) \tag{11}$$

— vectorul variabilelor adjuncte: $p^T = (p_1\ 0\ p_3)$

— ecuațiile adjuncte:

$$\frac{\partial p_1}{\partial z} = p_1 x_3\left[\beta_1 \exp\left(-\frac{1}{x_2}\right) + \beta_2 \exp\left(-\frac{r_1}{x_2}\right)\right] \tag{12}$$

$$\frac{\partial p_2}{\partial \tau} = -p_1\left[\beta_1(1 - x_1) \exp\left(-\frac{1}{x_2}\right) + \right.$$

$$\left. + \beta_2 x_1 \exp\left(-\frac{r_1}{x_2}\right)\right] + 2\rho x_3 p_3 \exp\left(-\frac{1}{r x_2}\right) \tag{13}$$

cu condițiile la limită (16):

$$p_{1(1,\tau)} = 1;\ p_{3(z,1)} = 0$$

Iterațiile necesare determinării comenzilor optime se efectuează conform relației (15):

$$u_i^{(k+1)} = u_i^{(k)} + \varepsilon_0 \int_0^1 \frac{\partial H^{(k)}}{\partial u_i}\, \mathrm{d}z,\quad i = 1, 3 \tag{14}$$

în care:

$$\frac{\partial H}{\partial u_i} = p_1 x_3 \beta_1 (1 - x_1) \frac{1}{x_2^2} \exp\left(-\frac{1}{x_2}\right) -$$

$$- \frac{p_1 x_1 x_3 \beta_2 r_1}{x_2^2} \exp\left(-\frac{r_1}{x_2}\right) - \frac{p_3 \rho x_3^2}{r x_2^2} \exp\left(-\frac{1}{x_2 r}\right),$$

$$i = 1, 3 \tag{15}$$

Aplicarea metodei de gradient expuse în [4] presupune integrarea ecuațiilor diferențiale (7), (9) și (12), (13) în z și τ, ce se realizează prin metoda caracteristicilor [3]. Liniile caracteristice fiind în acest caz paralele cu axele de coordonate z și τ, ecuațiile diferențiale ordinare care descriu comportarea sistemului în lungul liniilor caracteristice sînt obținute direct din cele cu derivate parțiale, schimbînd operatorul derivată. Integrarea numerică a acestora s-a efectuat utilizînd o rețea de calcul cu 24 puncte în direcție axială și 251 puncte pe axa timp (fig. 2), utilizînd metoda Runge-Kutta de ordinul IV. Calculele au fost efectuate în dublă precizie. Pasul de îmbunătățire a comenzilor, ε_0, s-a determinat la fiecare iterație printr-o metodă de explorare unidirecțională, astfel încît să se asigure îmbunătățirea maximă a indicelui de performanță.

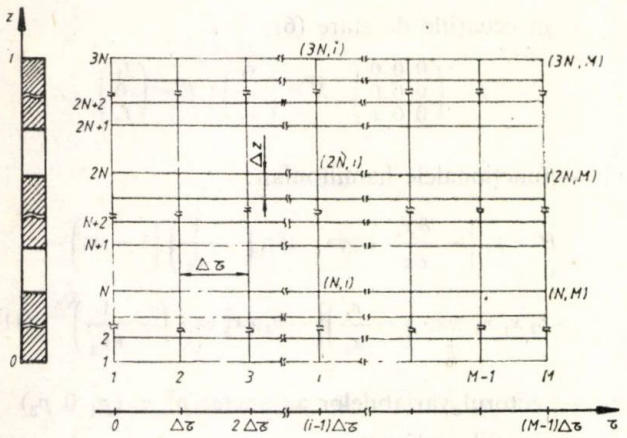


Fig. 2.

Iteraţiile de îmbunătăţire a comenzilor, se întrerup în momentul în care indicele de performanţă devine practic staţionar de la o iteraţie la alta. Pentru integrarea funcţiilor $x_{1(1,\tau)}$ (din expresia indicelui de performanţă) şi $\frac{\partial H}{\partial u_i}(z, \tau)$ (din ecuaţia de corecţie a comenzilor) se utilizează subprogramul DINTAB din biblioteca matematică a calculatoarelor Felix.

Valorile numerice ale parametrilor ce intervin în modelul reactorului sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

Simbol	Valoare	Simbol	Valoare
E_1, cal/mol	18 000	C_{A0}, kmoli/m³	2.10^{-3}
E_2, cal/mol	30 000	ΔH_{RA}, cal/mol	— 12000
E_a, cal/mol	10 900	w, m/s	0,858
k_{10}, s^{-1}	10^5	L, m	4,5
k_{20} s^{-1}	$0{,}435.10^9$	ρ, kg/m³	2
$k_{a,0}$ zile^{-1}	6,5	C_p, kcal/kgK	0,265
t_f, zile	200	T, *K	755
		T, *K	637

Simularea reactorului cu datele prezentate în tabelul 1 şi temperaturi de intrare în cele trei straturi constante în timp a condus la evoluţiile prezentate în figurile 3—6.

Ca urmare a dezactivării catalizatorului, mai accentuată pe primul strat datorită temperaturilor mai ridicate (fig. 4), ponderea participării ultimelor două straturi în transformarea globală creşte în timp.

O consecinţă a acestui fenomen este creşterea în timp a temperaturilor la ieşirile din ultimele două straturi (fig. 5). Se poate, de asemenea, constata că, datorită dezactivării, conversia la ieşirea din reactor scade continuu în timp.

În urma aplicării algoritmului prezentat anterior se obţin evoluţiile optime ale temperaturilor de intrare (comenzile optime) prezentate în figura 6. Toate cele trei temperaturi au o evoluţie crescătoare în timp, determinată de necesitatea compensării efectului de reducere a vitezei de reacţie, al dezactivării catalizatorului.

Evoluţiile conversiei la ieşirile din cele trei straturi corespunzătoare comenzilor optime, sînt reprezentate în figura 3, comparativ cu cele corespunzătoare

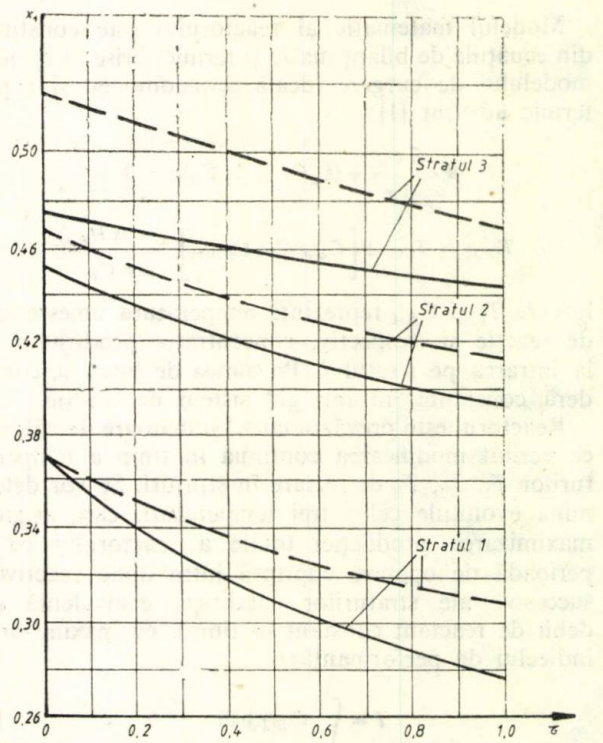


Fig. 3. Evoluţii în timp ale conversiei la ieşirile din cele trei straturi:
— comanda iniţială; $T_1(\tau) = T_2(\tau) = T_3(\tau) = 727$ k
--- comenzi optime

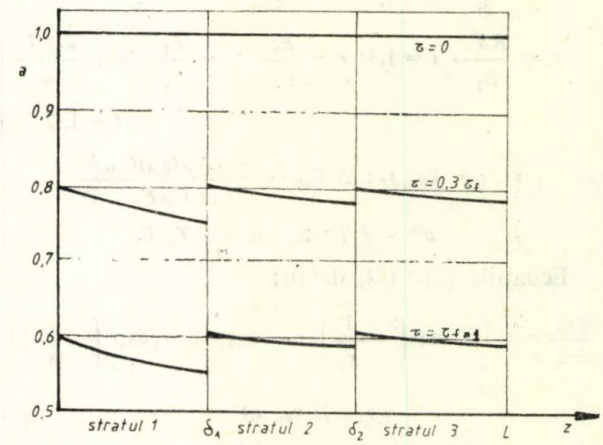


Fig. 4. Evoluţii în spaţiu şi timp ale activităţii catalitice: $[T_1(\tau) = T_2(\tau) = T_3(\tau) = 727$ K, $\tau \in (0,1)]$.

evoluţiilor constante în timp ale celor trei temperaturi. Se constată astfel o îmbunătăţire sensibilă a conversiei, ca urmare a scăderii temperaturii de intrare, de la primul spre ultimul strat, ceea ce asigură o viteză mai ridicată de reacţie în zona finală a reactorului, prin îndepărtarea sistemului de reacţie faţă de starea de echilibru chimic.

Evoluţia indicelui de performanţă în decursul iteraţiilor de îmbunătăţire a comenzilor este reprezentată în figura 7. S-a obţinut o convergenţă bună spre optim, acesta fiind atins practic după primele două iteraţii. La fiecare iteraţie, pasul ε_0 din ecuaţia (14) se determină prin explorare unidimensională, ceea ce presupune un număr de simulări repetate ale comportării reactorului la diferite comenzi, corespunzătoare diferitelor valori ε_0. Rezultatele unei astfel de explorări la prima iteraţie sînt prezentate în figura 8.

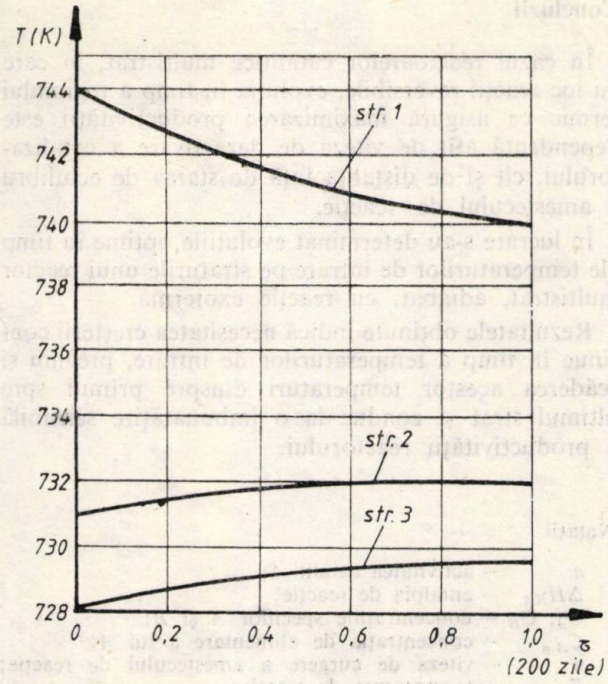


Fig. 5. Evoluții în timp ale temperaturilor de ieșire din cele trei straturi [$T_1(\tau) = T_2(\tau) = T_3(\tau) = 727$ K].

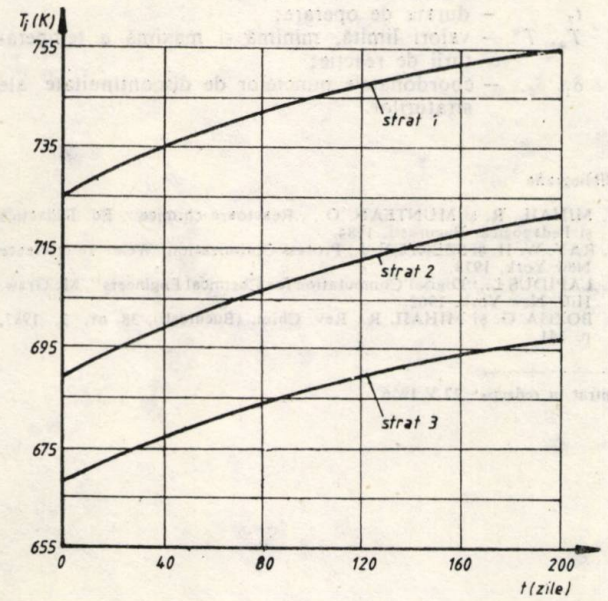


Fig. 6. Temperaturi optime de intrare în cele trei straturi.

3. Efectul cineticii dezactivării asupra evoluțiilor optime ale temperaturii de intrare

S-a studiat efectul dependenței de temperatură a dezactivării, asupra evoluțiilor optime în timp ale celor trei temperaturi de intrare.

În acest scop s-au determinat evoluțiile optime ce corespund la diferite valori ale parametrului E_a din expresia vitezei de dezactivare. Rezultatele sînt reprezentate în figura 9. Dependența la care s-a ajuns se explică prin efectul cumulat pe care îl au asupra conversiei finale activitatea catalizatorului și, respectiv, reversibilitatea reacției chimice (poziția față de starea de echilibru chimic a amestecului de reacție). La sistemele catalitice caracterizate prin valori mici

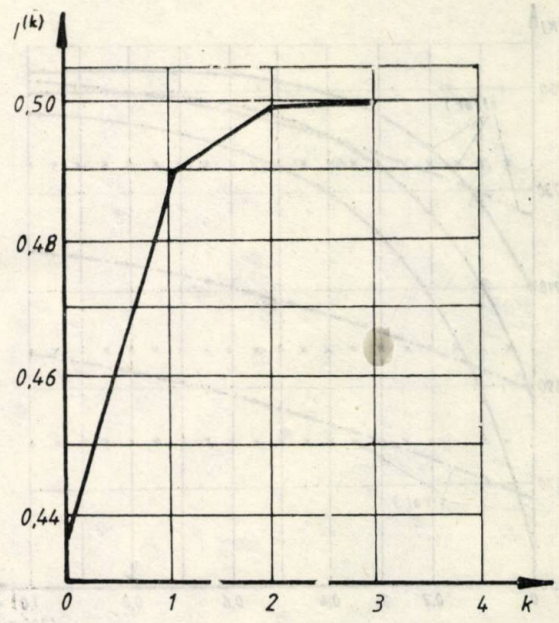


Fig. 7. Creșterea indicelui de performanță pe parcursul iterațiilor de îmbunătățire a comenzilor.

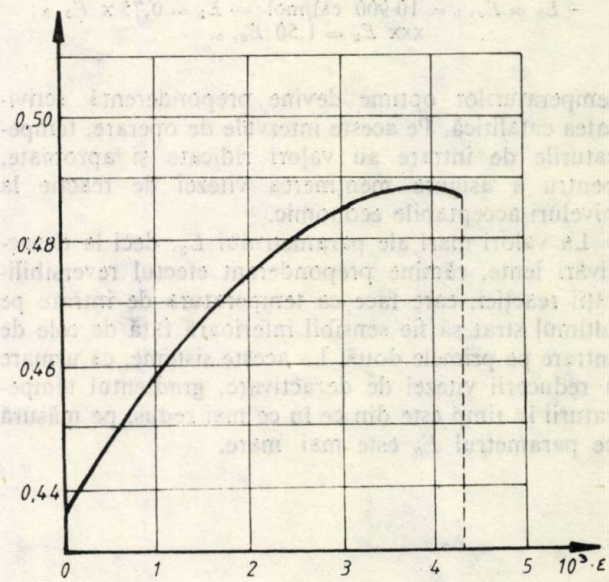


Fig. 8. Evoluția indicelui de performanță în funcție ε_0 la prima iterație ($k = 1$).

ale parametrului E_a (dezactivare pronunțată chiar la temperaturi joase de lucru), menținerea vitezei de reacție la valori acceptabile necesită creșteri pronunțate în timp ale temperaturilor de intrare, îndeosebi pentru ultimele două straturi. La începutul perioadei de operare, catalizatorul fiind proaspăt, conversia realizată este apropiată de cea de echilibru, și în determinarea temperaturilor optime de lucru efectul reversibilității reacției este preponderent.

Temperatura de alimentare pe ultimul strat se menține, în consecință, redusă pe aceste intervale de timp, pentru a asigura îndepărtarea sistemului de reacție față de starea de echilibru. Pe măsură ce catalizatorul se dezactivează, conversia obținută în primele straturi fiind din ce în ce mai redusă, distanța față de starea de echilibru crește, astfel că în determinarea

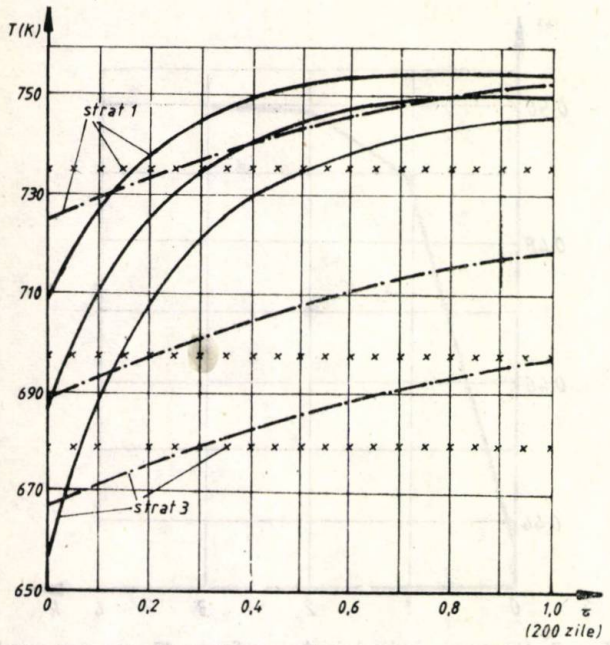


Fig. 9. Efectul vitezei de dezactivare asupra temperaturilor optime de intrare:
— $E_a = E_{a,b} = 10\,900$ cal/mol; — $E_a = 0{,}75 \times E_{a,b}$;
xxx $E_a = 1{,}50\ E_{a,b}$.

temperaturilor optime devine preponderentă activitatea catalitică. Pe aceste intervale de operare, temperaturile de intrare au valori ridicate şi apropiate, pentru a asigura menţinerea vitezei de reacţie la niveluri acceptabile economic.

La valori mari ale parametrului E_a, deci la dezactivări lente, rămîne preponderent efectul reversibilităţii reacţiei, care face ca temperatura de intrare pe ultimul strat să fie sensibil inferioară faţă de cele de intrare pe primele două. La aceste sisteme, ca urmare a reducerii vitezei de dezactivare, gradientul temperaturii în timp este din ce în ce mai redus, pe măsură ce parametrul E_a este mai mare.

Concluzii

În cazul reactoarelor catalitice multistrat, în care au loc reacţii reversibile, evoluţia în timp a regimului termic ce asigură maximizarea productivităţii este dependentă atît de viteza de dezactivare a catalizatorului, cît şi de distanţa faţă de starea de echilibru a amestecului de reacţie.

În lucrare s-au determinat evoluţiile optime în timp ale temperaturilor de intrare pe straturile unui reactor multistrat, adiabat, cu reacţie exotermă.

Rezultatele obţinute indică necesitatea creşterii continue în timp a temperaturilor de intrare, precum şi scăderea acestor temperaturi dinspre primul spre ultimul strat şi conduc la o îmbunătăţire sensibilă a productivităţii reactorului.

Notaţii

- a — activitatea catalitică;
- ΔH_{RA} — entalpia de reacţie;
- C_A, C_B — concentraţiile speciilor A şi B;
- $C_{A,0}$ — concentraţia de alimentare a lui A;
- w — viteza de curgere a amestecului de reacţie;
- T — temperatura de reacţie;
- p_1, p_3 — variabile adjuncte;
- ρ, C_p — densitatea şi respectiv căldura specifică ale amestecului de reacţie;
- t_f — durata de operare;
- T_*, T^* — valori limită, minimă şi maximă a temperaturii de reacţie;
- δ_1, δ_2 — coordonatele punctelor de discontinuitate ale straturilor.

Bibliografie

1. MIHAIL, R. şi MUNTEAN, O., „Reactoare chimice", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1984.
2. RAY, W. H. şi SZEKELY, J., Process Optimization, Weley Interscience New York, 1973.
3. LAPIDUS L., "Digital Computation for Chemical Engineers", Mc Graw. Hill New York, 1962.
4. BOZGA G. şi MIHAIL R., Rev. Chim. (Bucureşti), **38**, nr. 2, 1987, p. 141.

Intrat în redacţie: 22.V.1986

brevete

PROCEDEU DE PREPARARE A COPOLIMERILOR CLORURĂ DE VINIL—ACETAT DE VINIL

Brevet R.S.R. nr. 86797

Invenţia se referă la un procedeu de preparare a copolimerilor clorură de vinil—acetat de vinil, prin copolimerizare în suspensie, produsele obţinute utilizîndu-se în industria de lacuri, la fabricarea discurilor fono, a foliilor pentru ambalaje alimentare şi nealimentare etc.

Conform invenţiei, copolimerizarea în suspensie are loc la temperatura de 40—50°C, la care se menţine pînă cînd presiunea scade de la 8 la 4 at, în prezenţă de apă distilată în cantitate de 2,5 : 1, raportat la cantitatea de monomeri. Stabilizatorul este ales dintre metilceluloză, etilceluloză şi hidroxipropilmetilceluloză în cantitate de 0,1—0,3%; iniţiatorul de polimerizare este ales dintre di-(2-etilhexil)-peroxidicarbonat şi di-4-*terţ*-butilciclohexilperoxidicarbonat, în cantitate de 0,3—1%, iar modificatorul de catenă, dintre tricloretilenă şi tetraclorură de carbon, în cantitate de 3—7%.

Invenţia are avantajul că permite obţinerea unor copolimeri cu caracteristici corespunzătoare aplicării în diferite domenii, realizîndu-se economii importante, datorită simplităţii procedeului şi duratei scurte a reacţiei.

Dosar nr. 110502 Int. Cl.[3]: C08F2/18// C08F14/06

Data înregistrării: 31.03.1983
Data publicării: 30.04.1985

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice — Centrul de Mase Plastice, Bucureşti
Titular: Combinatul Chimic, Rîmnicu-Vîlcea

ROMULUS-IOAN FILIP
CONSTANTIN CALISTRU
VIORICA FILIP

Modelarea macrocinetică a procesului industrial de electroliză a soluțiilor apoase concentrate de clorură de sodiu, prin procedeul cu catod de mercur.

II. Modelarea procesului catodic

C. Z.: 681.5.015:621.357.12:661.42

Se efectuează modelarea macrocinetică și matematică a procesului catodic global, ca etapă intermediară în studiul procesului global de electroliză a soluțiilor apoase concentrate de clorură de sodiu prin procedeul cu catod de mercur. Stabilirea domeniilor de desfășurare a procesului catodic global și stabilirea ecuațiilor modelelor matematice se realizează pe baza unor studii întreprinse pe un model de laborator al reactorului de electroliză. Se prezintă ecuațiile specifice ale modelelor matematice, ce pot fi utilizate în instalațiile industriale de electroliză.

The macrokinetic and mathematic modelling of the global cathodic process is done as an intermediate stage in the electrolysis of the concentrated aqueous natrium chloride solutions by means of the mercury cathode process. The development of the global cathodic process and the equations of the mathematic models are established by studies done on a laboratory electrolysis reactor. The specific equations of the mathematic models are presented for use in the large scale electrolysis plant.

Делается макрокинетическое и математическое моделирование глобального катодного процесса как промежуточного этапа при изучении глобального процесса электролиза концентрированных водных растворов хлористого натрия ртутнокатодным способом. Определение областей протекания глобального катодного процесса и определение уравнений математических моделей осуществлялось на лабораторной модели реактора электролиза. Приводятся специфические уравнения математических моделей, которые могут быть использованы на промышленных установках электролиза.

Procesul catodic în electroliza soluțiilor apoase concentrate de clorură de sodiu prin procedeul cu catod de mercur a constituit subiectul unor studii care au căutat să determine condițiile optime de desfășurare. S-a studiat influența hidrodinamicii soluției de clorură de sodiu și a mercurului, a temperaturii și a densității de curent asupra randamentului de curent [1—4]. Studiile privind cinetica formării electrochimice a amalgamului de sodiu și influența densității de curent în procesul de descărcare a ionului de sodiu au scos în evidență influența, exercitată de reacția electrochimică și de difuziunea sodiului în mercur asupra vitezei de desfășurare a procesului catodic [5—10].

În această lucrare, se efectuează modelarea macrocinetică a procesului catodic global, iar modelele se realizează pe baza unor cercetări pe un model de laborator al reactorului de electroliză.

Dr. ing. ROMULUS — IOAN FILIP, prof. CONSTANTIN CALISTRU și dr. ing. VIORICA FILIP, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.

1. Modelarea procesului catodic

După cum s-a arătat în lucrarea [11], procesul catodic în electroliza soluțiilor apoase concentrate de clorură de sodiu prin procedeul cu catod de mercur poate fi redat de următoarele transformări:

$$Na^+_{[]L_1} \longrightarrow Na^+_{(ads)} \quad (1)$$

$$Na^+_{(ads)} + e^- \longrightarrow Na_{(ads)} \quad (2)$$

$$Na_{(ads)} \longrightarrow Na_{[]L_2} \quad (3)$$

încadrîndu-se în procesul tip adsorbție — reacție — dizolvare. Ecuația caracteristică a procesului catodic global poate fi scrisă sub formă:

$$Na^+ + e^- \rightarrow Na \quad (4)$$

cu structura procesului redată în figura 1.

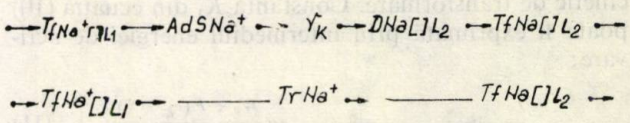


Fig. 1. Structura procesului catodic.

Pentru modelarea macrocinetică, se consideră structura simplificată a procesului catodic global, formată din procesul de transfer al ionului Na^+ din volumul fazei [NaCl + $H_2O_{L_1}$] la interfața electrod—electrolit, procesul de transformare și procesul de transfer al sodiului format pe suprafața catodului în volumul fazei $[Na-Hg]_{L_2}$.

Se pot stabili modele macrocinetice și matematice simple și combinate.

a. *Modelele macrocinetice și matematice simple*

Modelele macrocinetice și matematice simple se stabilesc pentru transferul ionului Na^+ prin faza L_1, procesul de transformare și procesul de transfer al sodiului prin faza L_2.

Procesul de transfer al ionului Na^+ din volumul fazei $[NaCl+H_2O]_{L_1}$ la interfața de reacție poate fi redat prin ecuația fluxului de ioni sub forma:

$$i_{Tf} = K(C^V - C^S) \tag{5}$$

în care:

K este constantă;
C^V — concentrația ionilor Na^+ în volumul soluției;
C^S — concentrația ionilor Na^+ aduși prin transfer la suprafața de reacție.

Ecuația (5) este ecuația modelului macrocinetic de transfer.

Utilizînd relația de calcul al potențialului de electrod care conține concentrația ionilor la suprafață și substituind această valoare în ecuația (5), se obține:

$$e_K = e_0 + \frac{RT}{ZF} \lg \left(C^V - \frac{1}{K} i_{Tf}\right) \tag{6}$$

care, după efectuarea calculelor, poate fi adusă la forma:

$$e_K = A + B \lg C^V - C \lg i \tag{7}$$

în care A, B, C sînt constante.

Ecuația (7) reprezintă ecuația modelului matematic bazat pe modelul macrocinetic de transfer.

Procesul de transformare care se desfășoară pe suprafața electrodului poate fi redat prin ecuația cinetică a reacției electrochimice directe de primire a unui electron și inverse de ionizare.

Considerînd reacțiile de ordinul I, se poate scrie:

$$i_{Tr} = K_1 C^S - K_2 C^S_{Na} \tag{8}$$

sau, neglijînd reacția de ionizare:

$$i_{Tr} = K_1 C^S \tag{9}$$

Procesul de transfer al ionului Na^+ prin faza L_1 desfășurîndu-se cu viteză mare, se poate considera $C^S = C^V$ și ecuația (9) devine:

$$i_{Tr} = K_1 C^V \tag{10}$$

Ecuația (10) reprezintă ecuația modelului macrocinetic de transformare. Constanta K_1 din ecuația (10) poate fi exprimată prin intermediul energiei de activare:

$$K_1 = K_0 e^{-W/RT} = K_0 e^{-\frac{W_0 + F(e_k - \psi)}{RT}} \tag{11}$$

Prin înlocuire în relația (10) pentru $\psi = 0$ la $T =$ constant și logaritmînd, se obține o relație de forma:

$$e_K = A - B \lg C^V + C \lg i \tag{12}$$

care este ecuația modelului matematic bazat pe model macrocinetic de transformare.

Procesul de transfer al sodiului prin faza $[Na+Hg]_{L_2}$ poate fi redat prin relația:

$$i_{Tf_{Na}} = K_{Tf}\left(C^S_{Na} - C^V_{Na}\right) \tag{13}$$

care este ecuația modelului macrocinetic cu transfer prin amalgam.

Viteza procesului catodic global fiind determinată numai de viteza de transfer al sodiului prin amalgam, potențialul de electrod poate fi redat prin ecuația:

$$e_K = e_0 + \frac{RT}{ZF} \lg C^S_{Na} \tag{14}$$

Înlocuind C^S_{Na} din relația (14) în relația (13) și efectuînd calculele, se obține:

$$e_K = A + B \lg C^V_{Na} + C \lg i \tag{15}$$

Ecuația (15) este ecuația modelului matematic bazat pe model macrocinetic de transfer prin amalgam.

b. *Modele macrocinetice și matematice combinate*

Modelele macrocinetice combinate iau în considerare influența exercitată asupra desfășurării procesului catodic de cel puțin două procese elementare; pentru stabilirea modelelor macrocinetice combinate se vor utiliza expresiile modelelor macrocinetice simple scrise sub forma relațiilor (5), (8), (13).

În cazul în care desfășurarea procesului catodic este condiționată de toate cele trei procese elementare componente, se poate scrie:

$$i_{Tf} = i_{Tr} = i_{Tf_{Na}} \tag{16}$$

sau:

$$K(C^V - C^S) = K_1 C^S - K_2 C^S_{Na} = K_{Tf}\left(C^S_{Na} - C_{Na}\right) \tag{17}$$

Din această egalitate, se pot deduce expresiile care dau valorile concentrației ionilor Na^+ și a sodiului la suprafața catodului C^S respectiv C^S_{Na}, valori care nu pot fi determinate analitic. Se obțin relațiile:

$$C^S = \frac{(K \cdot K_{Tf} + K \cdot K_2) C^V + K_2 K_{Tf} C^V_{Na}}{K \cdot K_{Tf} + K_1 K_{Tf} + K \cdot K_2} \tag{18}$$

$$C^S_{Na} = \frac{K \cdot K_1 C^V + (K \cdot K_{Tf} + K_1 K_{Tf}) C^V_{Na}}{K \cdot K_{Tf} + K_1 K_{Tf} + K \cdot K_2} \tag{19}$$

Ecuația modelului macrocinetic combinat se obține prin înlocuirea acestor expresii în relația care descrie unul din modelele macrocinetice simple. Prin înlocuirea în ecuația modelului macrocinetic de transformare, rezultă:

$$i = \frac{1}{\frac{1}{K_1} + \frac{1}{K} + \frac{K_2}{K_1 K_{Tf}}} C^V - \frac{1}{\frac{1}{K_2} + \frac{1}{K_{Tf}} + \frac{K_1}{K \cdot K_2}} C^V_{Na} \tag{20}$$

Relația (20) reprezintă ecuația modelului macrocinetic combinat între transferul ionului Na^+ prin faza lichidă L_1, proces de transformare și transferul sodiului prin faza L_2.

Din relația (20) se pot deduce modelele macrocinetice combinate din două procese elementare. În cazul cînd procesul de transfer al ionului Na^+ prin faza L_1 se desfășoară cu viteză mare, se obține:

$$i = \frac{1}{\frac{1}{K_1} + \frac{K_2}{K_1 K_{Tf}}} C^V - \frac{1}{\frac{1}{K_2} + \frac{1}{K_{Tf}}} C^V_{Na} \qquad (21)$$

care reprezintă modelul macrocinetic combinat al procesului de transformare și transfer de sodiu prin amalgam.

Dacă procesul de transformare se desfășoară cu viteza mare, relația (20) se poate scrie:

$$i = \frac{1}{\frac{1}{K}} C^V - \frac{1}{\frac{1}{K_{Tf}}} C^V_{Na} \qquad (22)$$

ecuație ce reprezintă modelul macrocinetic combinat al procesului de transfer al ionului Na^+ prin faza L_1 și al sodiului prin faza L_2.

Pentru cazul cînd transferul sodiului prin amalgam se desfășoară cu viteza mare, relația (20) devine:

$$i = \frac{1}{\frac{1}{K_1} + \frac{1}{K}} C^V - \frac{1}{\frac{1}{K_2} + \frac{K_1}{K \cdot K_2}} C^V_{Na} \qquad (23)$$

Ecuația (23) este ecuația modelului macrocinetic combinat al procesului de transfer al ionului Na^+ prin faza L_1 și procesul de transformare.

În vederea modelării matematice, ecuațiile modelelor macrocinetice combinate se pot scrie sub forma:

$$i = k_1 C^V - k_2 C^V_{Na} \qquad (24)$$

Pentru modelul macrocinetic combinat redat prin relația (20) și modelele macrocinetice care conțin procesul de transformare redate prin relațiile (21) și (22), se poate corela constanta k_1 cu energia de activare conform relației (11).

Prin înlocuirea expresiei pentru constanta k_1 în condiții de T = constant și $\psi = 0$ și după logaritmare, se obține o relație de forma:

$$e_k = A - B \lg C^V + D \lg C^V_{Na} + C \lg i \qquad (25)$$

Ecuația (25) reprezintă modelul matematic al modelului macrocinetic combinat al procesului de transfer al ionului Na^+ prin faza L_1 procesul de transformare și procesul de transfer al sodiului prin faza L_2 redat prin ecuația (20).

Pentru modelul macrocinetic combinat al procesului de transformare și transfer de sodiu prin amalgam, redat de ecuația (21), deoarece procesul de transfer al ionului Na^+ prin faza L_1 se desfășoară cu viteză mare, expresia $B \lg C^V$ poate fi considerată constantă și relația devine:

$$e_k = A + D \lg C^V_{Na} + C \lg i \qquad (26)$$

Ecuația (26) reprezintă modelul matematic al modelului macrocinetic combinat, format din procesul de transformare și transfer de sodiu prin amalgam, redat de ecuația (21).

În cazul modelului macrocinetic combinat al procesului de transfer al ionului Na^+ prin faza L_1 și al procesului de transformare redat de ecuația (23) se poate considera expresia $D \lg C^V_{Na}$ constantă și deci:

$$e_k = A - B \lg C^V + C \lg i \qquad (27)$$

Ecuația (27) reprezintă modelul matematic al modelului macrocinetic combinat, proces de transfer al ionului Na^+ prin faza L_1 și proces de transformare redat prin ecuația (23).

Modelarea matematică în cazul modelului macrocinetic combinat, proces de transfer al ionului Na^+ prin faza L_1, proces de transfer al sodiului prin faza L_2 redat prin ecuația (22), poate fi efectuată considerînd că potențialul de electrod, în cazul desfășurării procesului de transformare cu viteză mare, poate fi redat de relația:

$$e_k = e_0 + \frac{RT}{ZF} \lg \frac{C^V}{C^V_{Na}} \qquad (28)$$

Dacă valorile concentrațiilor C^V și C^V_{Na} sînt mici, se poate înlocui expresia pentru C^V_{Na} din relația (28) în relația (24) și se obține:

$$e_k = A - B \lg C^V + C \lg i \qquad (29)$$

care este ecuația modelului matematic al modelului macrocinetic combinat pentru transfer al ionului Na^+ prin faza L_1 transfer de sodiu prin amalgam, redat de ecuația (22). Dacă valoarea concentrației C^V este mare, atunci expresia pentru C^V din relația (28) se poate înlocui în relația (24) și rezultă:

$$e_k = A + B \lg C^V_{Na} + C \lg i \qquad (30)$$

Ecuația (30) reprezintă modelul matematic al modelului macrocinetic combinat cu transfer de ion Na^+ prin faza L_1, transfer de sodiu prin amalgam redat de ecuația (22).

Deosebirea între modelele matematice (29) și (30), care sînt deduse pentru același model macrocinetic, constă numai în procesul de transfer care se consideră ca avînd influență mai mare asupra procesului catodic global.

2. Date experimentale

Concretizarea ecuațiilor modelelor matematice ale modelelor macrocinetice pentru procesul catodic se efectuează pe baza datelor obținute în urma unor cercetări efectuate pe un model de laborator al reactorului industrial de electroliză. Metodologia de lucru și instalația au fost redate într-o lucrare anterioară [11].

a. Obținerea datelor experimentale

Datele experimentale au fost obținute reproducînd pe reactorul de laborator, cît mai fidel, funcționarea reactorului industrial de electroliză. S-a lucrat cu soluții de clorură de sodiu cu concentrația de 270 și 310 g/l NaCl la temperatura de 55°C. Drept catod,

s-a utilizat amalgam de sodiu cu conținut de 0,20; 0,25 și 0,30% Na, prelevat din reactoare industriale de electroliză. Valorile potențialului catodic în funcție de densitatea de curent pentru condițiile de lucru sînt date în figura 2.

b. Prelucrarea și interpretarea datelor experimentale.

Datele experimentale se prelucrează în coordonatele specifice modelelor. S-au trasat diagramele în coordonatele $e_k - \lg i$ (fig. 3).

Din figura 3, se constată că procesul catodic global se desfășoară după un singur model macrocinetic pentru un conținut de 0,20% Na în amalgam și după două modele macrocinetice pentru un conținut de 0,25 și 0,30% Na în amalgam. La concentrația de 0,20% Na în amalgam și în limitele de 270 — 310 g/l NaCl, la temperatura de 55°C, se poate considera că procesul de transfer al ionului Na^+ prin faza L_1 și a sodiului prin faza L_2 se desfășoară cu viteze mai mari decît procesul de transformare, care influențează viteza întregului proces. Creșterea conținutului de sodiu în amalgam micșorează viteza de desfășurare a procesului elementar de transfer prin amalgam. În aceste condiții, la un conținut de 0,25—0,30% Na în amalgam, procesul catodic global se va desfășura după modelul macrocinetic format din procesul de transformare și transfer sodiu prin amalgam.

c. Stabilirea modelelor matematice

Stabilirea ecuațiilor concrete ale modelelor matematice se efectuează pe baza ecuațiilor (12) și (26), utilizînd datele care au stat la baza întocmirii figurii 3.

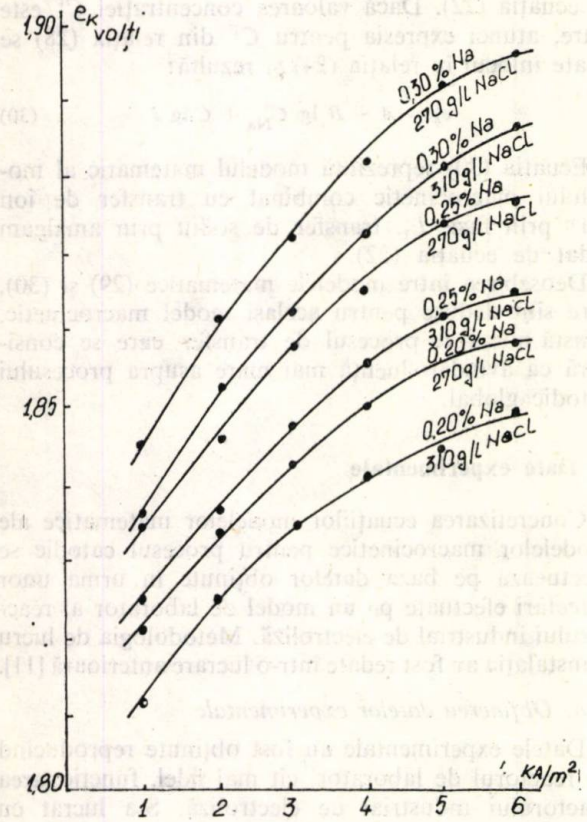


Fig. 2. Valorile medii ale potențialului catodic, în funcție de densitatea de curent.

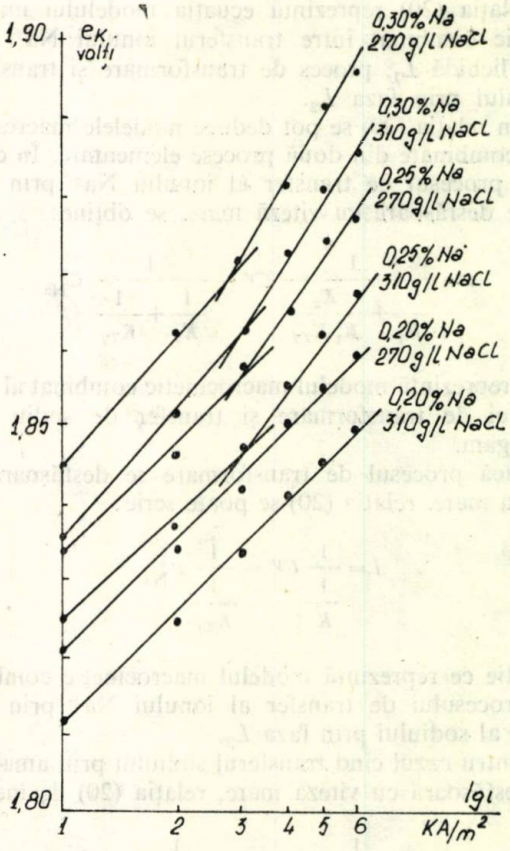


Fig. 3. Diagrama $e_k - \lg i$.

În condițiile desfășurării procesului de electroliză la 55°C, 270—310 g NaCl/l și la un conținut de 0,20% Na în amalgam, pe baza relației (12), se obțin ecuațiile:

$$1{,}833 = A - B \lg 310 + C \lg 3$$

$$1{,}842 = A - B \lg 270 + C \lg 3$$

$$1{,}812 = A - B \lg 310 + C \lg 1$$

$$1{,}858 = A - B \lg 270 + C \lg 6$$

din care rezultă $B = 0{,}15$; $A = 2{,}186$; $C = 0{,}0475$, iar ecuația modelului matematic va fi:

$$e_k = 2{,}186 - 0{,}15 \lg C_{NaCl} + 0{,}0475 \lg i \qquad (31)$$

în care e_k se exprimă în volți. C_{NaCl} în g/l NaCl și i în kA/m².

În condițiile unui conținut de 0,25% Na în amalgam. la densități de curent de pînă la max. 3 kA/m², pe baza relației (12) se obțin ecuațiile:

$$1{,}837 = A - B \lg 310 + C \lg 2$$

$$1{,}846 = A - B \lg 270 + C \lg 2$$

$$1{,}825 = A - B \lg 310 + C \lg 1$$

$$1{,}857 = A - B \lg 270 + C \lg 3$$

din care rezultă $B = 0{,}15$; $A = 2{,}199$; $C = 0{,}0482$, iar ecuația modelului matematic va fi:

$$e_k = 2{,}199 - 0{,}15 \lg C_{NaCl} + 0{,}0482 \lg i \qquad (32)$$

În condițiile unui conținut de 0,30% Na în amalgam și la densități de curent de pînă la 3 kA/m², pe baza relației (12) se obțin ecuațiile:

$$1{,}852 = A - B \lg 310 + C \lg 2$$

$$1{,}862 = A - B \lg 270 + C \lg 2$$

$$1{,}845 = A - B \lg 310 + C \lg 1$$

$$1{,}872 = A - B \lg 270 + C \lg 3$$

din care rezultă $B = 0{,}166$; $A = 2{,}248$; $C = 0{,}0587$. iar ecuaţia modelului matematic va fi:

$$e_k = 2{,}248 - 0{,}166 \lg C_{NaCl} + 0{,}0587 \lg i \qquad (33)$$

La conţinut în amalgam de 0,25% — 0,30% Na şi la densităţi de curent cuprinse între 3—6 kA/m², pe baza relaţiei (26), se obţin ecuaţiile:

$$1{,}855 + A + D \lg 0{,}25 + C \lg 4$$

$$1{,}872 = A + D \lg 0{,}30 + C \lg 4$$

$$1{,}862 = A + D \lg 0{,}25 + C \lg 5$$

$$1{,}886 = A + D \lg 0{,}30 + C \lg 6$$

din care rezultă $D = 0{,}215$; $C = 0{,}420$; $A = 1{,}942$ iar ecuaţia modelului macrocinetic combinat va fi:

$$e_k = 1{,}942 + 0{,}215 \lg C^V_{Na} + 0{,}0720 \lg i \qquad (34)$$

3. Concluzii

În cadrul lucrării, se stabilesc ecuaţiile modelelor macrocinetice şi se face modelarea matematică a procesului catodic global.

Stabilirea ecuaţiilor modelelor matematice se efectuează pe baza unor date obţinute prin cercetări pe un model de laborator al reactorului industrial de electroliză.

Notaţii

e_k — potenţialul catodic, V
e_0 — potenţial normal de electrod
W — energia de activare
F — numărul lui Faraday
i — densitate de curent, kA/m²
K — constanta vitezei procesului de transfer ion Na^+
K_1, K_2 — constanta vitezei procesului de transformare (de descărcare şi ionizare)
K_{Tf} — constanta procesului de transfer sodiu prin amalgam
C^V, C^S — concentraţia electrolitului, g/l NaCl, în volum şi la suprafaţă
C^V_{Na}, C^S_{Na} — concentraţia sodiului în amalgam, în volum şi la suprafaţă, %
L_1, L_2 — faza lichidă 1 şi 2
Tf — transformare
T_r — transfer
Z — valenţa ionului
ψ — potenţialul în stratul de difuziune
T — temperatura absolută, K
R — constanta gazelor

$$k_1 = \frac{1}{\frac{1}{k_1} + \frac{1}{k} + \frac{k_2}{k_1 \cdot k_{Tf}}}; \quad k_2 = \frac{1}{\frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_{Tf}} + \frac{k_1}{k \cdot k_2}}$$

A, B, C, D — constante
[] — fază

Bibliografie

1. VOLKOV, G. I., Him. Prom. **47**, nr. 4, 1971, p. 291.
2. VOLKOV, G. I. Electrohim. **4**, rd. II, 1968, p. 1347.
3. VOLKOV, G. I., Him. Prom. 45, nr. **12**, 1969, p. 940.
4. LONDON, F., Chemie et Ind. Genie Chimique, **25**, nr. 105, 1972, p. 1645
5. VASILIU,.R. şi CALISTRU, C., Bul. Inst. Pol. Iaşi, seria nouă, 1967, (XIII) XVIII, fasc. 1—2, p. 221.
6. VASILIU, R., Bul. Inst. Pol. Iaşi, seria nouă, 1968, XIV (XVIII), fasc. 3—4, p. 179.
7. VASILIU, R., Teză de doctorat Inst. Pol. Iaşi, 1969.
8. CALISTRU, C. şi LEONTE, C., Analele ştiinţifice ale Univ. Alex. I Cuza, Iaşi, Secţia chimie, XVIII, fasc. 2, 1972, p. 123.
9. CALISTRU, C. şi LEONTE, C., Bul. Inst. Pol. Iaşi, VIII, fasc. 3—4, 1962. p. 121.
10. CALISTRU, C. şi LEONTE, C., „Tehnologia substanţelor anorganice", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1972.
11. FILIP, R. I., CALISTRU, C. şi FILIP, V., Rev. Chim. (Bucureşti) **36**, nr. 5, 1985, p. 423.

Intrat în redacţie: 24.II.1986

brevete

PROCEDEU PENTRU OBŢINEREA UNOR CONCENTRATE DICICLOPENTADIENICE

Brevet R.S.R. nr. 88184

Invenţia se referă la obţinerea unor concentrate diciclopentadienice din produsele secundare rezultate în procesul de separare a izoprenului din fracţiunea C_5 a benzinei de piroliză.

Conform procedeului descris, în scopul îndepărtării avansate a hidrocarburilor uşoare şi al menţinerii temperaturii sub nivelul la care reacţiile nedorite de monomerizare, oligomerizare sau polimerizare a dicilopentadienei decurg cu viteze mari, fracţiunile diciclopentadienice se supun fracţionării la presiune atmosferică, în prezenţa vaporilor de apă, în proporţie de 10—20%.

Procedeul prezintă, avantaje prin faptul că se obţin concentrate diciclopentadienice cu o concentraţie de 70—90%, utilizabile la sinteza ciclopentadienei de înaltă puritate sau la fabricarea răşinilor sintetice.

Dosar nr. 112643
Data înregistrării: 24.11.1983
Data publicării: 30.10.1985
Int. Cl.³: C07C13/15

Solicitant: Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică, şi Proiectare pentru Rafinării, Ploieşti
Titular: Combinatul Petrochimic, Brazi

PROCEDEU DE OBŢINERE A 1,4-3,6-DIANHIDROSORBITOL — 2,5-DINITRATULUI

Brevet R.S.R. nr. 88655

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a 1,4-3,6-dianhidrosorbitol-2,5-dinitratului, medicament cu acţiune coronarodilatatoare şi antianginoasă.

Procedeul de obţinere a produsului respectiv, prin nitrarea 1,4-3,6-dianhidrosorbitolului cu acid azotic sau acid azotic şi acid sulfuric, realizează sinteza în prezenţa unui solvent ales dintre: diclormetan, dicloretan, cloroform şi tetraclorură de carbon, iar purificarea produsului brut se realizează fără izolarea acestuia, utilizînd ca solvent de purificare un alcool ales dintre *n*- şi *i*-butanol, propanol, *i*-propanol, alcool amilic şi alcool *i*-amilic.

Avantajele rezultate prin aplicarea invenţiei sînt următoarele:

— simplificarea tehnologiei;
— mărirea randamentului în produs de calitate farmaceutică;
— prin manipularea produsului brut numai în soluţie, se asigură o securitate satisfăcătoare, 1,4-3,6-dianhidrosorbitol-2,5-dinitrotul avînd proprietăţi potenţial explozive;
— prelucrarea căldurii de reacţie de către solvent.

Dosar nr. 113627
Data înregistrării: 17.02.84
Data publicării: 30.03.86
Int. Cl.³: C07C31/18

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, Bucureşti
Titular: Întreprinderea de Medicamente, Bucureşti

ION GRIGORIU
ION BALASANIAN
ION TRANDAFIR

Modelarea matematică a reactoarelor catalitice cu straturi pentru oxidarea dioxidului de sulf

II. Modelul de dispersie bidimensional cu un parametru

C. Z.: 681.5.015:66.023.23.546.224—31

Se elaborează modelul matematic de dispersie bidimensional cu un parametru pentru reactoarele catalitice cu straturi pentru oxidarea dioxidului de sulf, în scopul simulării pe calculator a acestor tipuri de reactoare. Rezultatele obținute, comparate cu cele obținute folosind modelul reactorului cu deplasare totală a masei de reacție și cu datele dintr-un reactor real, arată că folosirea modelului de dispersie cu un parametru duce la o proiectare corectă, cu rezultate în bună concordanță cu realitatea.

A mathematic model is given for the bidimensional dispersion with one parameter for the multilayer catalytic reactors used to the sulphur dioxide oxidation in order to simulate this type of reactors on a computer. The results compared to those obtained using the total mass displacement reactor and to the data obtained in a real reactor show that the use of the dispersion model with one parameter leads to an accurate designing, the results being in accordance with the reality.

Разрабатывается двухразмерная математическая модель дисперсии с одним параметром для каталитических реакторов со слоями для окисления двуокиси серы, с целью симулировать на калькуляторе реактора этого типа. Полученные результаты, сопоставленные с получаемыми на модели реактора с полным перемещением реакционной массы и с данными по реальному реактору показывают, что использование модели дисперсии с одним параметром способствует корректному проектированию, с результатами, хорошо совпадающими с реальностью.

Într-o lucrare anterioară [1], s-a prezentat modelul reactorului cu deplasare totală pentru reactoarele cu straturi pentru oxidarea dioxidului de sulf. Acest model presupune o serie de ipoteze simplificatoare care se abat mult de la realitate și, drept urmare, rezultatele obținute prin rezolvarea modelului sînt, așa cum s-a arătat, diferite de cele reale, conducînd la o subdimensionare a înălțimii straturilor de catalizator.

În reactoarele cu diametru mare și în care au loc reacții cu efecte termice importante, admiterea unor profile plane pentru viteze, temperaturi și concentrații constituie o simplificare considerabilă a realității. Sensibilitatea mare a reacției față de temperatură și concentrație poate duce la erori importante atunci cînd gradienții radiali sînt neglijați. De aceea, cunoașterea temperaturilor și a concentrațiilor în orice punct al stratului permite proiectarea și operarea corectă, pe baze științifice, a reactoarelor în strat fix. Aceasta se realizează folosind modelele de dispersie bidimensionale cu doi parametri (λ_{eL}, λ_{eR}, D_{eL}, D_{eR}) sau cu un parametru (λ_{eR}, D_{eR}).

Conf. dr. ing. ION GRIGORIU, dr. ing. ION BALASANIAN, Institutul Politehnic—Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Ing. ION TRANDAFIR, Combinatul Chimic — Craiova.

Întrucît dispersia axială a masei și căldurii poate fi neglijată comparativ cu fluxul convectiv, se va stabili modelul de dispersie bidimensional cu un parametru pentru reactoarele catalitice cu straturi adiabatice pentru oxidarea dioxidului de sulf.

1. Modelul de dispersie bidimensional cu un parametru

Pentru elaborarea acestui model se fac următoarele ipoteze simplificatoare [2, 3]:

a) regimul de lucru este staționar:

b) proprietățile fizice ale masei de reacție (C_{pg}, ρ_g) sînt constante în tot volumul stratului fix;

c) viteza fluidului este constantă și egală cu viteza medie;

d) se consideră stratul fix ca un mediu continuu cvasiomogen și, deci, transferul de masă și termic pe direcție radială este descris de un model cvasiomogen cu parametrii efectivi D_{eR} și λ_{eR};

e) coeficienții de difuzivitate radială (D_{eR} și λ_{eR}) de masă și căldură sînt constanți;

f) se neglijează convecția radială;

g) se neglijează dispersia axială a masei și căldurii (D_{eL} și λ_{eL} sînt egali cu zero).

În aceste condiții, modelul matematic bidimensional cu un parametru este format din:

— ecuația diferențială a bilanțului de masă:

$$-\frac{\partial \eta}{\partial z}+\frac{D_{eR}\rho_g}{G}\left[\frac{1}{r}\frac{\partial \eta}{\partial r}+\frac{\partial^2 \eta}{\partial r^2}\right]-\frac{r_c \rho_c (1-\varepsilon)\rho_g}{G\, C^0_{SO_2}}=0 \tag{1}$$

— ecuația diferențială a bilanțului termic:

$$-\frac{\partial t}{\partial z}+\frac{\lambda_{eR} M_g}{G\, C_{pg}}\left[\frac{1}{r}\frac{\partial t}{\partial r}+\frac{\partial^2 t}{\partial r^2}\right]-\frac{r_c \rho_c (1-\varepsilon)\left(-\Delta_R H^0_r\right) M_g}{G\, C_{pg}} \tag{2}$$

cu condițiile la limită:

$$\begin{aligned}
&\text{La } z=0 \text{ și } 0<r<R: && C_{SO_2}=C^0_{SO_2}, && t=t_0\\
&\text{La } z>0 \text{ și } r=0: && \frac{\partial \eta}{\partial r}=0, && \frac{\partial t}{\partial r}=0\\
&\text{La } z>0 \text{ și } r=R: && \frac{\partial \eta}{\partial r}=0, && \frac{\partial t}{\partial r}=0
\end{aligned} \tag{3}$$

pentru regim adiabatic.

Soluțiile numerice ale ecuațiilor diferențiale (1) și (2) în condițiile de limită (3), folosind metoda explicită pas cu pas [1] și metoda implicită [2] sînt:

A. *Metoda explicită pas cu pas*

— Pentru $z>0$, $0<r<R$:

$$\eta_{n,m+1}=\eta_{n,m}+\frac{D_{eR}\rho_g \Delta z}{G(\Delta_r)^2}\left[\frac{1}{n}(\eta_{n+1,m}-\eta_{n,m})+\eta_{n+1,m}-2\eta_{n,m}+\eta_{n-1,m}\right]+\frac{r_c\rho_c(1-\varepsilon)\rho_g\Delta z}{G\,C^0_{SO_2}} \tag{4}$$

$$t_{n,m+1}=t_{n,m}+\frac{\lambda_{eR}\,M_g\,\Delta z}{G\,C_{pg}(\Delta r)^2}\left[\frac{1}{n}(t_{n+1,m}-t_{n,m})+t_{n+1,m}-2\,t_{n,m}+t_{n-1,m}\right]+\frac{r_c\rho_c(1-\varepsilon)\left(-\Delta_R H^0_T\right)M_g\Delta z}{G\,C_{pg}} \tag{5}$$

— Pentru $z>0$, $r=0$:

$$\eta_{0,m+1}=\eta_{0,m}+\frac{4\,D_{eR}\rho_g\Delta z}{G(\Delta r)^2}(\eta_{1,m}-\eta_{0,m})+\frac{r_c\rho_c(1-\varepsilon)\rho_g\Delta z}{G\,C^0_{SO_2}} \tag{4.a}$$

$$t_{0,m+1}=t_{0,m}+\frac{4\,\lambda_{eR}M_g\Delta z}{G\,C_{pg}(\Delta r)^2}(t_{1,m}-t_{0,m})+\frac{r_c\rho_c(1-\varepsilon)\left(-\Delta_R H^0_T\right)M_g\Delta z}{G\,C_{pg}} \tag{5.a}$$

— Pentru $z>0$, $r=R$:

$$\eta_{n,m+1}=\eta_{n,m}+\frac{D_{eR}\rho_g\Delta z}{G(\Delta r)^2}(\eta_{n-1,m}-\eta_{n,m})+\frac{r_c\rho_c(1-\varepsilon)\rho_g\Delta z}{G\,C^0_{SO_2}} \tag{4.b}$$

$$t_{n,m+1}=t_{n,m}+\frac{\lambda_{eR}M_g\Delta z}{G\,C_{pg}(\Delta r)^2}t_{n-1,m})-(t_{n,m}+\frac{r_c\rho_c(1-\varepsilon)\left(-\Delta_R H^0_T\right)M_g\Delta z}{G\,C_{pg}} \tag{5.b}$$

B. *Metoda implicită*

— Pentru $z>0$, $0<r<R$:

$$\eta_{n,m+1}\left[1+\frac{D_{eR}\rho_g\Delta z}{G(\Delta r)^2}\right]=\eta_{n,m}+\frac{D_{eR}\rho_g\Delta z}{G(\Delta r)^2}\cdot\left[\frac{1}{n}(\eta_{n+1,m}-\eta_{n,m})+\frac{1}{2}(\eta_{n-1,m+1}-2\eta_{n,m}+\eta_{n+1,m+1}+\eta_{n-1,m}+\eta_{n+1,m})\right]+\frac{r_c\rho_c(1-\varepsilon)\rho_g\Delta z}{G\,C^0_{SO_2}} \tag{6}$$

$$t_{n,m+1}\left[1+\frac{\lambda_{eR}M_g\Delta z}{G\,C_{pg}(\Delta r)^2}\right]=t_{n,m}+\frac{\lambda_{eR}M_g\Delta z}{G\,C_{pg}(\Delta r)^2}\cdot\left[\frac{1}{n}(t_{n+1,m}-t_{n,m})+\frac{1}{2}(t_{n-1,m+1}-2\,t_{n,m}+t_{n+1,m+1}+t_{n-1,m}+t_{n+1,m})\right]+\frac{r_c\rho_c(1-\varepsilon)\left(-\Delta_R H^0_T\right)M_g\Delta z}{G\,C_{pg}} \tag{7}$$

— Pentru $z>0$, $r=0$:

$$\eta_{0,m+1}\left[1+\frac{2\,D_{eR}\rho_g\Delta z}{G(\Delta_r)^2}\right]=\eta_{n,m}+\frac{2\,D_{eR}\rho_g\Delta_z}{G(\Delta r)^2}\cdot[\eta_{n+1,m+1}+\eta_{n+1,m}-\eta_{n,m}]+\frac{r_c\rho_c(1-\varepsilon)\rho_g\Delta z}{G\,C^{0!}_{SO_2}} \tag{6.a}$$

$$t_{\iota,m+1}\left[1+\frac{2\,\lambda_{eR}M_g\Delta_z}{G\,C_{pg}(\Delta r)^2}\right]=t_{n,m}+\frac{2\,\lambda_{eR}M_g\Delta z}{G\,C_{pg}(\Delta r)^2}\cdot[t_{n-1,m+1}+t_{n+1,m}-t_{n,m}]+\frac{r_c\rho_c(1-\varepsilon)\left(-\Delta_R H^0_T\right)M_g\Delta z}{G\,C_{pg}} \tag{7.a}$$

— Pentru $z>0$, $r=R$:

$$\eta_{n,m+1}\left[1+\frac{D_{eR}\rho_g\Delta z}{2\,G(\Delta r)^2}\right]=\eta_{n,m}+\frac{D_{eR}\rho_g\Delta z}{2\,G(\Delta r)^2}\cdot[\eta_{n-1,m+1}-\eta_{n,m}+\eta_{n-1,m}]+\frac{r_c\rho_c(1-\varepsilon)\rho_g\Delta z}{G\,C^0_{SO_2}} \tag{6.b}$$

$$t_{n,m+1}\left[1+\frac{\lambda_{eR}M_g\Delta z}{2\,G\,C_{pg}(\Delta r)^2}\right]=t_{n,m}+\frac{\lambda_{eR}M_g\Delta z}{2G\,C_{pg}(\Delta r)^2}\cdot[t_{n-1,m+1}-t_{n,m}+t_{n-1,m}]+\frac{r_c\rho_c(1-\varepsilon)\left(-\Delta_R H^0_T\right)M_g\Delta z}{G\,C_{pg}} \tag{7.b}$$

— Ecuația cinetică a procesului [4—6]:

a) modelul macrocinetic transformare:

$$(r_{C\,SO_3})=k_1\frac{x^0_{O_2}-\frac{1}{2}x^0_{SO_2}\eta}{1-\frac{1}{2}x^0_{SO_2}\eta}\cdot\frac{1-\eta}{1-\eta+k_2\eta}\cdot$$

$$\cdot\left[1-\left(\frac{\eta}{1-\eta}\right)^2\frac{1-\frac{1}{2}x^0_{SO_2}\eta}{x^0_{O_2}-\frac{1}{2}x^0_{SO_2}\eta}\cdot\frac{1}{K_p^2}\right] \quad (8.a)$$

b) modelul macrocinetic transfer prin pori:

$$(r_{C\,SO_3})_{real}=\xi\cdot(r_{C\,SO_3})_{transformare} \quad (8.b)$$

— Relaţii pentru calculul constantelor de viteză k_1 şi k_2 [5],

$$k_1=10^{15}\exp(-31415{,}8/T),\ T\leqslant 719\ K \quad (9.a)$$

$$k_1=3{,}4\ \exp(-7390/T),\quad T>719\ K \quad (9.b)$$

$$k_2=1-A,\ A=0{,}2 \quad (9.c)$$

— Relaţii pentru calculul constantei termodinamice de echilibru [6, 7];

$$K_p=\exp\left[2{,}303\left(\frac{4812{,}2}{T}-1{,}22683\cdot\ln T+\right.\right.$$

$$\left.\left.+\,2{,}284\cdot10^{-3}T-7{,}012\cdot10^{-7}T^2+1{,}197\cdot10^{-10}T^3+2{,}23\right)\right],$$

$$T\leqslant 803\ K \quad (10.a)$$

$$K_p=\exp\left[2{,}303\left(\frac{4812}{T}-2{,}825\cdot\lg T+2{,}284\cdot10^{-3}T-\right.\right.$$

$$\left.\left.-\,7{,}012\cdot10^{-7}T^2+1{,}197\cdot10^{-10}T^3+2{,}23\right)\right],\ T>803\ K \quad (10.b)$$

— Ecuaţiile algebrice de bilanţ de masă:

$$x_{SO_2}=x^0_{SO_2}(1-\eta)/(1-0{,}5\,x^0_{SO_2}\eta) \quad (11.a)$$

$$x_{O_2}=(x^0_{O_2}-0{,}5\,x^0_{SO_2}\eta)/(1-0{,}5\,x^0_{SO_2}\eta) \quad (11.b)$$

$$x_{SO_3}=x^0_{SO_2}\eta/(1-0{,}5\,x^0_{SO_2}\eta) \quad (11.c)$$

$$x_{N_2}=x^0_{N_2}/(1-0{,}5\,x^0_{SO_2}\eta) \quad (11.d)$$

— Relaţia pentru calculul densităţii masei de reacţie [8]:

$$\rho_g=(\rho^0_{SO_2}x_{SO_2}+\rho^0_{O_2}x_{O_2}+\rho^0_{N_2}x_{N_2}+\rho^0_{SO_3}x_{SO_3})\frac{273}{T} \quad (12)$$

— Relaţiile pentru calculul efectului termic de reacţie [6, 9]:

$$(-\Delta_R H^0_T)=92253{,}21+23{,}5214\cdot T-43{,}7834\cdot10^{-3}T^2+$$

$$+\,2{,}6884\cdot10^{-5}T^3-6{,}8998\cdot10^{-9}T^4 \quad (13)$$

— Relaţiile pentru calculul căldurilor specifice ale componentelor şi ale masei de reacţie [6, 9]:

$$Cp_{SO_2}=33{,}9968+0{,}028575\cdot T-8{,}8048\cdot10^{-6}T^2 \quad (14.a)$$

$$Cp_{O_2}=25{,}665+0{,}01251\cdot T-3{,}37456\cdot10^{-6}T^2 \quad (14.b)$$

$$Cp_{SO_3}=34{,}3317+0{,}04285\cdot T-13{,}2135\cdot10^{-6}T^2 \quad (14.c)$$

$$Cp_{N_2}=26{,}3768+0{,}007615\cdot T-1{,}4444\cdot10^{-6}T^2 \quad (14.d)$$

$$Cp_g=Cp_{SO_2}x_{SO_2}+Cp_{N_2}x_{N_2}+Cp_{O_2}x_{O_2}+Cp_{SO_3}x_{SO_3} \quad (14.e)$$

— Relaţii pentru calculul viscozităţii componentelor şi a masei de reacţie:
Pentru oxigen, azot şi dioxid de sulf se foloseşte relaţia [10]:

$$\mu_{Ai}=\mu^0_{Ai}\left(\frac{T}{T_0}\right)^n \quad (15)$$

Pentru trioxid de sulf relaţia [10]:

$$\mu_{SO_3}=\mu^0_{SO_3}\frac{T_0+C}{T+C}\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \quad (16)$$

Pentru viscozitatea masei de reacţie [8]:

$$\frac{M_g}{\mu_g}=\frac{x_{SO_2}M_{SO_2}}{\mu_{SO_2}}+\frac{x_{O_2}M_{O_2}}{\mu_{O_2}}+\frac{x_{N_2}M_{N_2}}{\mu_{N_2}}+\frac{x_{SO_3}M_{SO_3}}{\mu_{SO_3}} \quad (17)$$

— Relaţii pentru calculul conductivităţii termice a componentelor şi a masei de reacţie:
Pentru oxigen, azot şi dioxid de sulf, relaţia [10]:

$$\lambda_{Ai}=\lambda^0_{Ai}\frac{T_0+C_1}{T+C_1}\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \quad (18)$$

Pentru trioxid de sulf relaţia [10]:

$$\lambda_{SO_3}=\lambda^0_{SO_3}\frac{C_{p\,SO_3}}{C^0_{p\,SO_3}}\cdot\frac{T_0+C_2}{T+C_2}\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \quad (19)$$

Pentru conductivitatea termică a masei de reacţie [11], se foloseşte relaţia (20).

$$\lambda_g=\frac{x_{SO_2}\lambda_{SO_2}M^{1/3}_{SO_2}+x_{O_2}\lambda_{O_2}M^{1/3}_{O_2}+x_{N_2}\lambda_{N_2}M^{1/3}_{N_2}+x_{SO_3}\lambda_{SO_3}M^{1/3}_{SO_2}}{x_{SO_2}M^{1/3}_{SO_2}+x_{O_2}M^{1/3}_{O_2}+x_{N_2}M^{1/3}_{N_2}+x_{SO_3}M^{1/3}_{SO_2}} \quad (20)$$

— Relaţii pentru calculul conductivităţii termice efective radiale. Au fost testate cinci relaţii: Felix şi Neill [12], Yagi şi Kunii [11], de Wasch şi Froment [13] şi două ale lui Calderbank şi Pogorski [14], alegîndu-se dintre acestea relaţia lui Yagi şi Kunii, care pentru $Re_p=50-250$ duce la o valoare a lui λ_{eR} cuprinsă între valoarea maximă şi valoarea minimă, obţinute cu celelalte relaţii:

$$\frac{\lambda_{eR}}{\lambda_g}=\frac{\lambda^0_{eR}}{\lambda_g}+\frac{0{,}137}{1+46\left(\frac{d_p}{D_R}\right)^2}\cdot\frac{c_{pg}\mu_g}{\lambda_g}\cdot\frac{G\,d_p}{\mu_g} \quad (21)$$

— Relaţii pentru calculul difuzivităţii efective radiale: au fost testate relaţia lui Fahien şi Smith [12] cu valorile raportului egal cu 9 [12], 10 [13] şi 11 [15] şi o relaţie a lui Wen şi Fan [2], alegîndu-se din aceleaşi motive ca mai sus relaţia:

$$\frac{Pe_R}{1+19{,}4\left(\frac{d_p}{D_R}\right)^2}=11 \quad (22)$$

2. Rezolvarea la calculator

Rezolvarea modelului matematic de dispersie necesită cunoaşterea distribuţiei temperaturilor şi gradelor de transformare la intrare. Pentru primul strat de catalizator s-a adoptat următoarea distribuţie a temperaturilor la intrare:

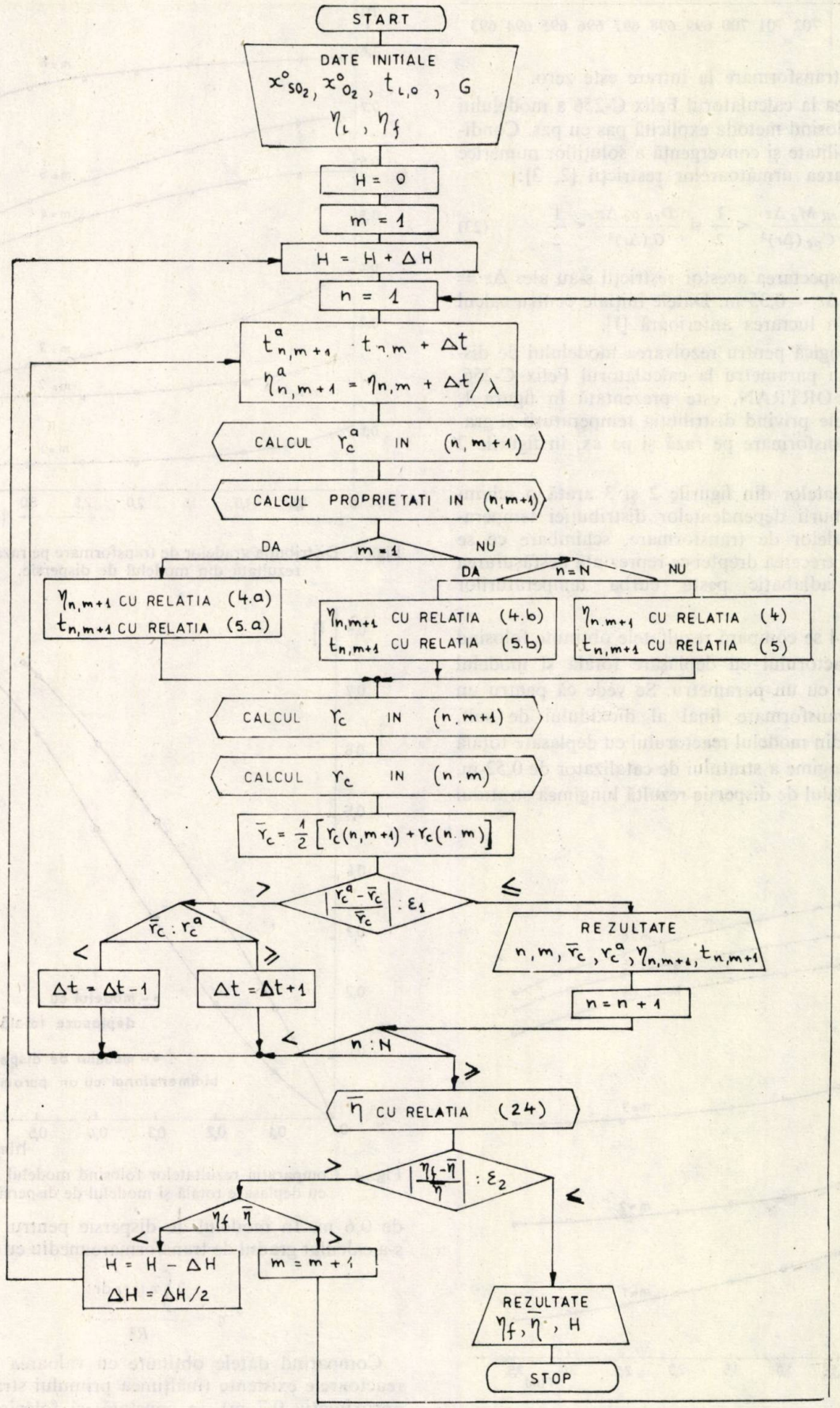


Fig. 1. Schema logică pentru rezolvarea la calculatorul Felix C-256 a modelului de dispersie.

Punct	$t_{0,0}$	$t_{1,0}$	$t_{2,0}$	$t_{3,0}$	$t_{4,0}$	$t_{5,0}$	$t_{6,0}$	$t_{7,0}$	$t_{8,0}$	$t_{9,0}$
Temperatura, K	702	701	700	699	698	697	696	695	694	693

Gradul de transformare la intrare este zero.

Rezolvarea la calculatorul Felix C-256 a modelului s-a făcut folosind metoda explicită pas cu pas. Condiţiile de stabilitate şi convergenţă a soluţiilor numerice cer respectarea următoarelor restricţii [2, 3]:

$$\frac{\lambda_{eR} M_g \Delta z}{G C_{pg} (\Delta r)^2} < \frac{1}{2} \text{ şi } \frac{D_{eR} \rho_g \Delta z}{G (\Delta r)^2} < \frac{1}{2} \qquad (23)$$

Pentru respectarea acestor restricţii s-au ales $\Delta z = 0{,}1$ m şi $\Delta r = 0{,}35$ m. Datele iniţiale pentru calcul sînt cele din lucrarea anterioară [1].

Schema logică pentru rezolvarea modelului de dispersie cu un parametru la calculatorul Felix C-256, în limbaj FORTRAN, este prezentată în figura 1, iar rezultatele privind distribuţia temperaturii şi gradelor de transformare pe rază şi pe ax, în figurile 2 şi 3.

Analiza datelor din figurile 2 şi 3 arată o schimbare a curburii dependenţelor distribuţiei temperaturii şi gradelor de transformare, schimbare ce se explică prin trecerea dreptei ce reprezintă desfăşurarea procesului adiabatic peste curba temperaturilor optime.

În figura 4 se compară rezultatele obţinute folosind modelul reactorului cu deplasare totală şi modelul de dispersie cu un parametru. Se vede că pentru un grad de transformare final al dioxidului de sulf, $\eta^f = 0{,}76$, din modelul reactorului cu deplasaie totală rezultă o lungime a stratului de catalizator de 0,52 m, iar din modelul de dispersie rezultă lungimea stratului

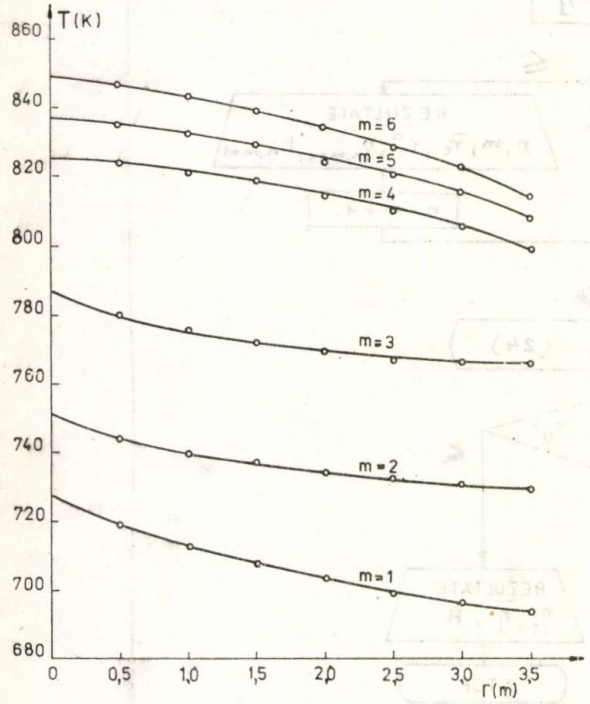


Fig. 2. Distribuţia temperaturii pe rază şi pe ax, rezultată din modelul de dispersie.

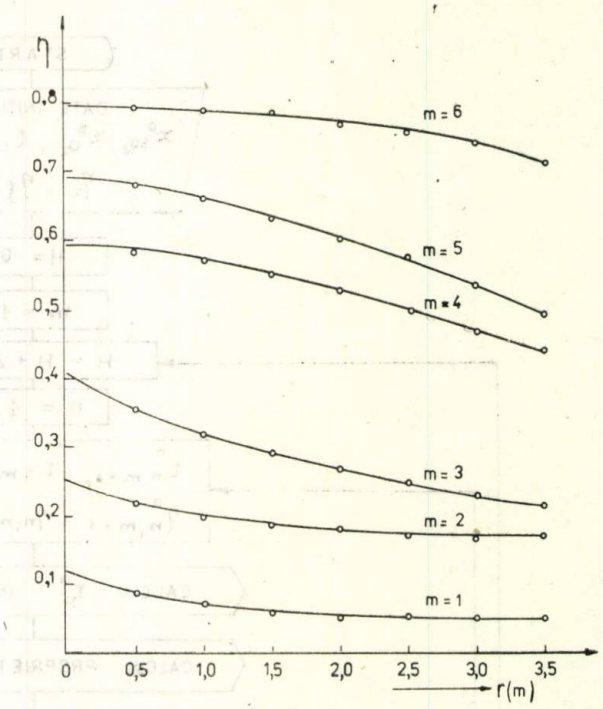


Fig. 3. Distribuţia gradelor de transformare pe rază şi pe ax, rezultată din modelul de dispersie.

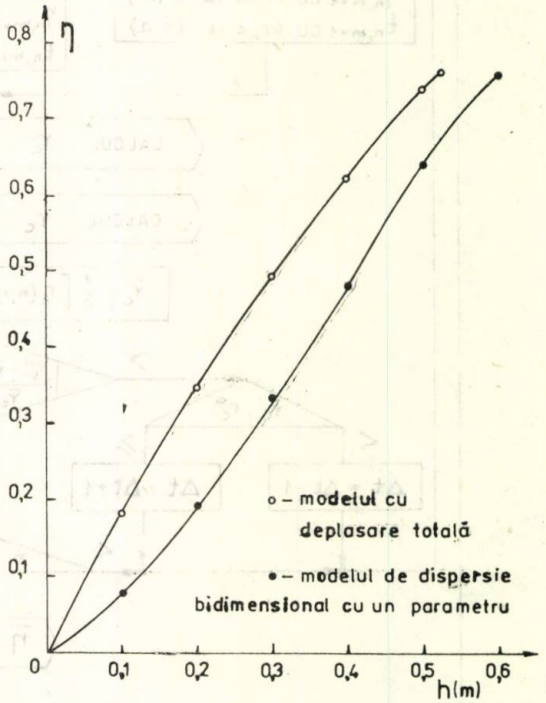


Fig. 4. Comparaţia rezultatelor folosind modelul reactorului cu deplasare totală şi modelul de dispersie.

de 0,6 m. În modelul de dispersie pentru fiecare m s-a calculat gradul de transformare mediu cu relaţia:

$$\overline{\eta} = \frac{2\int \eta(r)\, r\, dr}{R^2} \qquad (24)$$

Comparînd datele obţinute cu valoarea reală din reactoarele existente (înălţimea primului strat este de aproximativ 0,7 m), se constată că folosirea modelului reactorului cu deplasare totală la proiectarea

reactoarelor cu straturi pentru oxidarea dioxidului de sulf, datorită ipotezelor simplificatoare, ce se abat mult de la realitate, duce la o subdimensionare a acestora. În schimb, folosirea modelului de dispersie la proiectarea acestor reactoare duce la rezultate foarte apropiate de realitate [0,6·(1,1—1,2), coeficient de siguranţă, = 0,66—0,72 m, ca valoare pentru înălţimea primului strat].

3. Concluzii

S-a elaborat modelul matematic de dispersie bidimensional cu un parametru pentru reactoarele catalitice cu straturi pentru oxidarea dioxidului de sulf.

S-a elaborat schema logică pentru simularea la calculatorul Felix C-256, în limbaj FORTRAN, a acestor tipuri de reactoare, folosind modelul de dispersie bidimensional cu un parametru.

S-au comparat rezultatele obţinute folosind modelul de dispersie bidimensional cu un parametru şi modelul reactorului cu deplasare totală a masei de reacţie, cu datele dintr-un reactor real. Rezultă că folosirea modelului reactorului cu deplasare totală la simularea reactoarelor catalitice cu straturi duce la o subdimensionare a acestora, în timp ce folosirea modelului de dispersie cu un parametru duce la o proiectare corectă, pe baze ştiinţifice, a acestor reactoare, cu rezultate ce redau bine realitatea.

Notaţii

$C^0_{SO_2}$ — concentraţia iniţială a dioxidului de sulf, kmoli/m³
C_{pAi}, C_{pg} — căldurile specifice molare ale componentelor şi masei de reacţie, kJ/kmol. grd
D_{eR} — coeficientul efectiv de dispersie radială m²/s
d_p — diametrul echivalent al granulei de catalizator, m
D_R — diametrul reactorului, m
G — fluxul unitar de gaz, kg/m²s
K_p — constanta de echilibru, at$^{-0,5}$
M_{Ai}, M_g — masele molare ale componentelor şi masei de reacţie, kg/kmol
r — raza, m
R — raza reactorului, m
r_c — viteza reacţiei chimice, kmoli/kg cat. s
r_{CSO_3} — viteza reacţiei de oxidare a dioxidului de sulf, kmoli/kgcat. s
T — temperatura, K
z — lungimea, m
$x^0_{SO_2}$, $x^0_{O_2}$ — compoziţia iniţială a gazelor sulfuroase, fracţii molare
x_{SO_2}, x_{O_2}, x_{SO_3}, x_{N_2} — compoziţia masei de reacţie la un moment dat, fracţii molare
k_1 — constanta vitezei de reacţie, kmoli/kgcat. s
k_2, A — constante adimensionale în ecuaţia cinetică
λ_{Ai}, λ_g — conductibilităţile termice ale componentelor şi masei de reacţie, kJ/m·s·grd
λ_{eR} — conductivitatea termică efectivă radială a stratului fix, kJ/m. s. grd
μ_{Ai}, μ_g — viscozităţile componentelor şi masei de reacţie, Pa.s
$\underline{\eta}$ gradul de transformare
η — gradul de transformare mediu
ρ_{Ai}, ρ_g — densitatea componenţilor şi a masei de reacţie, kg/m³
ρ_c — densitatea aparentă a catalizatorului, kg/m³
$\left(-\Delta_R H^0_T\right)$ — efectul termic al reacţiei, kJ/kmol
ξ — factorul de eficacitate al catalizatorului,
ε — porozitatea stratului

$$P_{eR} = \frac{u\, d_p}{D_{eR}}$$ — criteriul *Pe* radial

Bibliografie

1. GRIGORIU, I., BALASANIAN, I. şi TRANDAFIR, I. Rev. Chim. (Bucureşti), 38, nr. 2, 1987, p. 141.
2. MIHAIL R. „Modelarea reactoarelor chimice", Ed. Tehnică, Bucureşti
3. MIHAIL R. şi IORDACHE, C. Studii şi cercetări de chimie, 1972, 20, 1972, nr. 11, p. 1337.
4. BORESKOV, G. K., BUIANOV, R. A. şi IVANOV, A. A. Kinetika i Kataliz, VIII, 1967, nr. 1, p. 153.
5. IVANOV, A. A., BORESKOV. G. K. Kinetika i Kataliz, IX, nr. 3,1968. p. 560.
6. BALASANIAN, I. Teză de doctorat, Institutul Politehnic, Iaşi, 1981.
7. BALASANIAN, I., CALISTRU, C. şi GRIGORIU, I. Rev. Chim.. (Bucureşti), 32, nr. 3, 1981, p. 242.
8. PAVLOV, K. F. ş.a. „Procese şi aparate în ingineria chimică. Exerciţii şi probleme". Ed. Tehnică, Bucureşti, 1981.
9. CALISTRU, C., BALASANIAN, I., GRIGORIU, I. Rev. Chim. (Bucureşti), 28, nr. 8, 1977, p. 738.
10. BALASANIAN, I., CALISTRU, C. şi GRIGORIU, I. Rev. Chim. (Bucureşti), 32, nr. 10, 1981, p. 976.
11. RASE, H. F. „Chemical Reactor Desing for Process Plants", 2, John Wiley and Sons, New York, 1977.
12. WALAS, S. M. „Rection Kinetiks for Chemical Engineers", McGraw-Hill. New York, 1959.
13. DE WASCH, A. P. şi FROMENT, G. F. Chem. Eng. Science, 27, nr. 3, 1972, p. 567.
14. CALDERBANK, P. H. şi POGORSKI, L. A. Trans. Ind. Chem. Eng., 35, nr. 3, 1957, p. 195.
15. KREMER, H. şi RODENHÄUSER, F. Int. Chem. Eng., 24, nr. 2, 1984, p. 189.

Intrat în redacţie: 18.II.1986

brevete

COMPOZIŢII FUNGICIDE ENDOTERAPEUTICE

Brevet R.S.R. nr. 89198

Invenţia se referă la compoziţii fungicide endoterapeutice destinate combaterii unor boli la unele plante agricole, cu utilizare preponderentă în viticultură, pomicultură şi legumicultură.

Compoziţiile conform invenţiei au ca substanţă activă 42,28—33,5% din amestecul oxiclorură de cupru şi cimoxanil, cu raportul cupru/cimoxanil de 4,0—8,16, ca agenţi de condiţionare şi stabilizare: 2,0—3,0% moliftan (lignosulfonat de sodiu), 1,5—2,5% dispersil (sare de sodiu a acidului dinaftilmetanosulfonic), 3,4—5% polietilenglicol cu greutatea moleculară 200, 1,9—3,0% alcool polivinilic, 0,68—1,0% alcool etilic, 0,68—1,0% clorură de calciu şi 0,0—0,5% *p*-formaldehidă, ca suport: 2,4—5,52 caolină şi 38,0—40,92% apă, procentele fiind exprimate în greutate.

Invenţia prezintă următoarele avantaje:

— duce la scăderea consumului de energie, prin eliminarea fazelor de uscare;

— compoziţiile sînt uşor de preparat şi nu necesită instalaţii speciale;

— se reduce consumul de Cu nerecuperabil fără a se elimina efectul biologic;

— se pot aplica cu volume reduse de apă.

Dosar nr. 114525
Data înregistrării: 10.05.1984
Data publicării: 15.03.1986
Int. Cl.³: A01N59/7

Solicitant: Institutul de Cercetare, Inginerie Tehnologică, Proiectare şi Producţie pentru Industria Anorganică şi Metale Neferoase, Bucureşti. Titular: Întreprinderea Chimică, Turda.

MARIA LUNGU
RADU Z. TUDOSE

Influența condițiilor de agitare asupra consumului de energie la amestecarea lichidelor nenewtoniene

C.Z.: 66.063:620.9

Se prezintă rezultatele studiilor privind consumul de energie la amestecarea unor lichide nenewtoniene în regim laminar și posibilitățile de aplicare a ecuațiilor teoretice de calcul al puterii în cazul agitatoarelor cilindrice și cu paletă înaltă. Se evidențiază influența turației asupra puterii consumate de agitator și variația criteriului puterii în funcție de criteriul Reynolds centrifug, în corelație cu influența proprietăților reologice ale lichidului și geometria sistemului de amestecare.

The work presents the results of the studies regarding the energy consumption while mixing some non-Newtonian liquid in a laminar flow system and the application of the theoretical power calculating equations to the cylindrical, high blade stirrer. The influence of the revolutions on the power used by the stirrer and the power variation according to Reynold's criterion are presented as related to the influence of the rheologic properties of the liquid and the geometry of the mixing system.

В работе представлены результаты изучения энергетического расхода при перемешивании неньютоновских жидкостей в ламинарном режиме и возможности применения теоретических уравнений расчета мощности в случае цилиндрических мешалок с высокой лопастью. Подчеркиваются влияние скорости вращения на потребляемую мешалкой мощность и вариация критерия мощности в зависимости от центрифугального критерия Рейнолдса, во взаимосвязи с влиянием реологических свойств жидкости и геометрией системы перемешивания.

Stabilirea condițiilor de amestecare a lichidelor nenewtoniene presupune cunoașterea factorilor ce determină profilul dorit al vitezei lichidului în vas și a modului în care aceștia influențează consumul de energie.

Valoarea criteriului Reynolds pînă la care are loc curgerea laminară a fost determinată experimental pentru diferite procese hidrodinamice. La amestecarea cu agitatoare mecanice, această valoare este cuprinsă orientativ între 10 și 20 [1], depinzînd și de dimensiunile agitatorului. Pentru lichidele pseudoplastice, însă, domeniul laminar se extinde pînă la $Re = 40$ [2], aceasta explicîndu-se prin faptul că , viteza de forfecare scăzînd exponențial cu distanța față de agitator, fluidul îndepărtat de agitator are viscozitate aparentă mai mare decît în vecinătatea acestuia, tinzînd să amortizeze curenții turbionari determinați de agitator. Pe măsură ce intensitatea agitării crește, viteza de forfecare crește, scade viscozitatea aparentă, facilitînd formarea vîrtejurilor. Tranziția la curgerea turbulentă este mult mai bruscă decît la fluidele newtoniene, deci regiunea de tranziție dintre curgerea laminară și cea turbulentă este foarte îngustă.

Ing. MARIA LUNGU și prof. dr. doc. RADU Z. TUDOSE, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Importanța valorilor critice ale numărului Reynolds a dus la numeroase cercetări pentru determinarea acestora în cazul amestecării lichidelor nenewtoniene [3].

Se constată astfel că sistemele de amestecare industriale, care agită materiale foarte vîscoase, nu operează de obicei în domeniul turbulent, deoarece puterea necesară pe unitatea de volum este prea mare. În general, se poate aprecia că sfîrșitul regimului laminar pentru lichidele independente de timp se situează la numere *Re* mai ridicate decît pentru fluidele newtoniene.

Consumul de energie la amestecare depinde atît de geometria sistemului, cît și de regimul hidrodinamic al agitării, fiind de asemenea influențat de proprietățile reologice ale soluției.

De aceea, este greu să se elaboreze relații general valabile, care să descrie influența tuturor factorilor asupra consumului de energie.

Ecuațiile propuse de diferiți cercetători evidențiază, în mod deosebit, dependența criteriului puterii $K_p = P/n^3d^5\rho$ de criteriul Reynolds, avîndu-se în vedere și unele criterii geometrice caracteristice. De cele mai multe ori, însă, aceste relații sînt valabile pentru un număr restrîns de sisteme de agitare sau de lichide amestecate.

Astfel, folosind modelul agitatorului cilindric [4], pentru care relația de calcul al puterii stabilită teoretic, în absența influenței vîi tejului, este:

$$K_p = 4\,\pi^3 \frac{H/d}{Re} \frac{\left(\frac{D}{d}\right)^2}{\left[a\left(\frac{D}{d}\right)^{2/a} - 1\right]^a} \qquad (1)$$

S c h i l o [5] a extins această ecuație la agitatoarele cu paletă și ancoră, care amestecă lichide newtoniene și nenewtoniene, în domeniul curgerii laminare ($Re \leq 15$), obținînd:

$$K_p = 0{,}7\,\pi^2 \left(\frac{4\,\pi}{a}\right)^a \frac{h_1/d}{Re^{0{,}9}} \frac{\left(\frac{D}{d}\right)^3}{\left[\left(\frac{D}{d}\right)^{2/a} - 0{,}75\right]^a} \qquad (2)$$

Această relație s-a dovedit a fi în bună concordanță cu rezultatele experimentale, precum și cu datele altor cercetători.

Această lucrare prezintă rezultatele cercetărilor privind influența turației agitatorului și a regimului de curgere a lichidului în recipientul de amestecare asupra consumului de energie și posibilitatea aplicării modelelor teoretice pentru calculul acestui consum de energie.

Partea experimentală

Experiențele s-au efectuat pe o instalație prezentată într-o lucrare anterioară [6], utilată cu dispozitive de măsurare a momentului de torsiune la arborele agitatorului și de determinare a profilului vitezei.

Agitatoarele utilizate au fost cilindri coaxiali cu recipientul de amestecare avînd rapoarte $D^* = D/d = 1{,}72$ și, respectiv, 3,89, precum și palete înalte cu același raport D^*. Ca lichide de lucru, s-au folosit soluții apoase de Na-carboximetilceluloză (NaCMC) de concentrații diferite, de la 1 la 5%, ale căror constante reologice au fost determinate în prealabil [6].

Rezultate și discuții

Urmărirea variației puterii necesare pentru antrenarea agitatorului în funcție de turație a dus la obținerea, pentru fiecare tip de agitator, a unor familii de curbe, avînd drept parametru concentrația soluției studiate. S-a observat că în toate cazurile puterea crește odată cu creșterea turației și, pentru aceeași turație, puterea consumată este cu atît mai mare cu cît concentrația soluției, deci vîscozitatea ei aparentă este mai mare.

Forma curbelor astfel obținute corespunde influenței așteptate a turației asupra puterii, dacă se ține seama de observația [7] potrivit căreia, în curgerea laminară, puterea consumată este direct proporțională cu pătratul turației, iar în regim turbulent, cu cubul acesteia. Linia corespunzătoare amestecării unui lichid newtonian (apă) prezintă o creștere mai accentuată a puterii cu turația, sugerînd existența unui regim turbulent de curgere în acest caz.

Reprezentînd grafic în coordonate logaritmice influența turației asupra puterii consumate (fig. 1), s-au obținut familii de linii drepte paralele, corespunzătoare celor cinci soluții, ceea ce a permis afirmația că, pentru toate tipurile de agitatoare utilizate, este valabilă o relație de forma:

$$P = C \cdot n^b \qquad (3)$$

unde:

P este puterea consumată, W;
n — turația agitatorului, rot/min;
b — exponent ce nu depinde de proprietățile reologice ale lichidului amestecat, ci numai de geometria sistemului;
C — este un coeficient de proporționalitate.

Pe baza pantei dreptelor astfel obținute, s-a determinat exponentul b din ecuația (3), ale cărui valori sînt cuprinse între 1,342 și 1,500 pentru cele patru agitatoare studiate, deci mai mici decît valoarea 2 propusă de R u s h t o n pentru lichidele newtoniene amestecate în regim laminar [7].

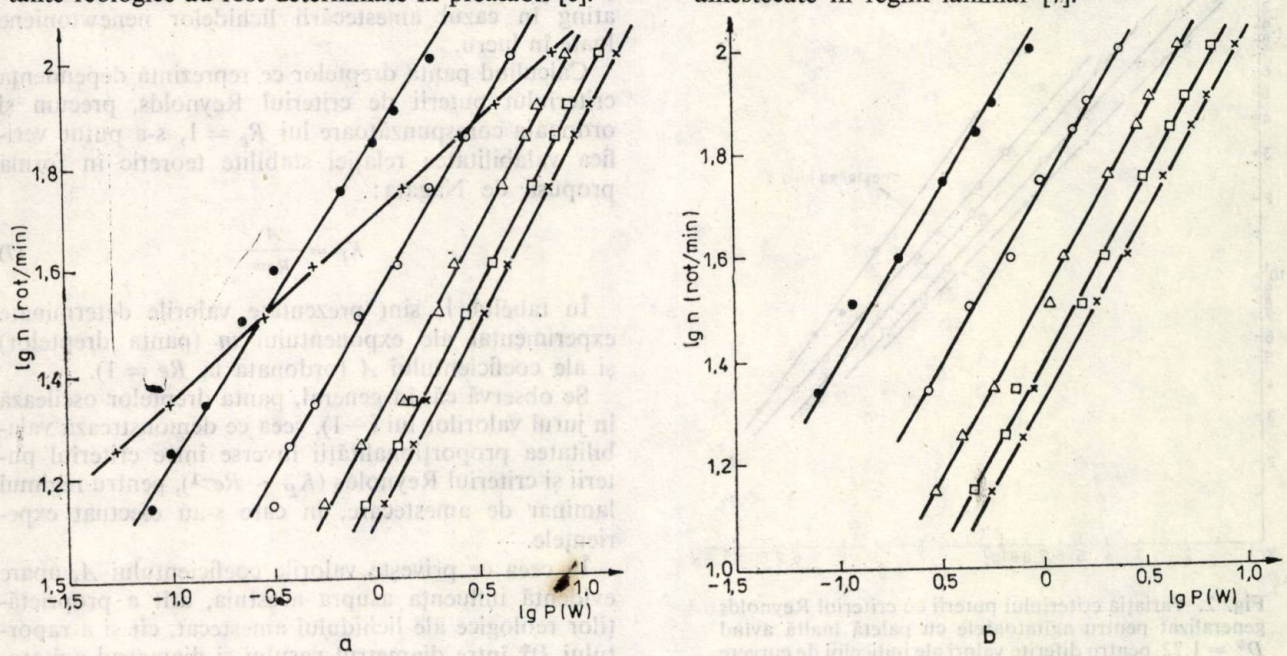


Fig. 1. Funcția log $n = f$ (log P) pentru agitatoarele cu paletă înaltă avînd raportul geometric $D^* = 1{,}72$ (a) și $D^* = 3{,}89$ (b), la amestecarea soluțiilor de Na—CMC cu concentrația: 1%(●); 2%(○); 3%(Δ); 4%(□); 5%(x); a apei (+).

Valorile coeficientului de proporţionalitate C s-au determinat din valorile lui P pentru $n = 1$ şi s-a constatat că depind de concentraţia soluţiei după o relaţie liniară de forma:

$$C = \alpha\,(c - 0{,}5) \qquad (4)$$

în care c este concentraţia procentuală a soluţiei de Na—CMC, iar α este un coeficient ce depinde de diametrul agitatorului şi de rezistenţa hidraulică a acestuia.

Pe baza datelor experimentale, s-au calculat valorile criteriului puterii şi ale criteriului Reynolds generalizat pentru lichidele ce respectă legea reologică a puterii, de forma:

$$Re = \frac{\rho\, n^{2-a} d^{2} (4\pi)^{1-a}}{K} \qquad (5)$$

în care:

a este indicele de curgere;
K — indicele de consistenţă a lichidului amestecat;
p — densitatea lichidului;
n — turaţia agitatorului.

Reprezentarea în coordonate logaritmice a variaţiei criteriului puterii în funcţie de criteriul Re generalizat (fig. 2 şi 3), pentru toate soluţiile şi agitatoarele utilizate, a condus la obţinerea unor familii de linii drepte. Dreptele obţinute au pante foarte apropiate, iar valorile lui K_p sînt cu atît mai mari cu cît indicele de curgere al soluţiei amestecate este mai mare.

Aceste reprezentări demonstrează scăderea continuă a criteriului puterii, odată cu creşterea criteriului Reynolds, ceea ce înseamnă că, pentru domeniul de turaţii în care s-a lucrat, nu s-a atins valoarea critică a criteriului Reynolds, deci amestecarea a decurs în regim laminar.

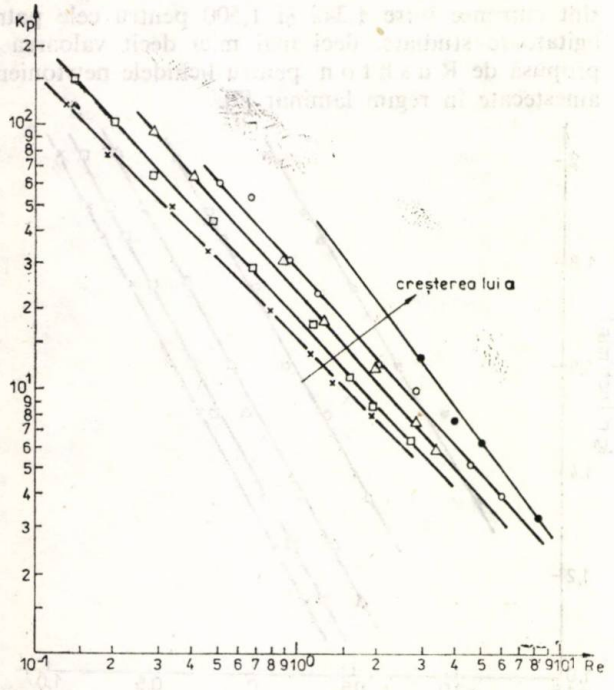


Fig. 2. Variaţia criteriului puterii cu criteriul Reynolds generalizat pentru agitatoarele cu paletă înaltă avînd $D^* = 1{,}72$, pentru diferite valori ale indicelui de curgere al lichidului amestecat:
$a = 0{,}738$ (●); $a = 0{,}603$ (○); $a = 0{,}564$ (Δ); $a = 0{,}500$ (□); $a = 0{,}465$ (×)

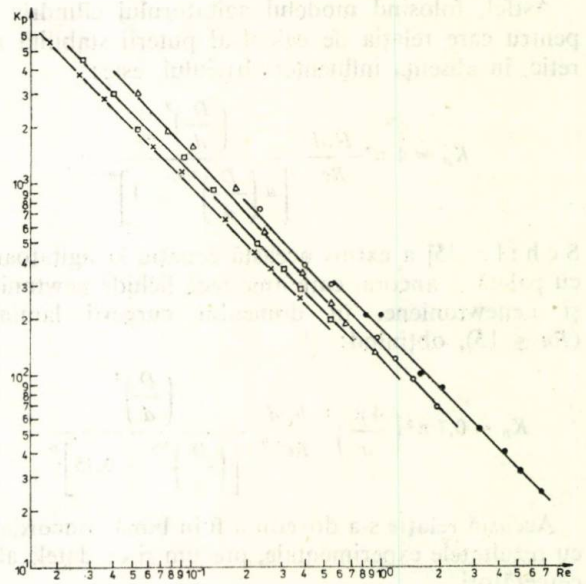


Fig. 3. Variaţia criteriului puterii cu criteriul Reynolds generalizat pentru agitatorul cu paletă înaltă cu $D^* = 3{,}89$:
$a = 0{,}738$ (●); $a = 0{,}603$ (○); $a = 0{,}564$ (Δ); $a = 0{,}500$ (□); $a = 0{,}465$ (×)

Într-adevăr, dacă se calculează valorile aproximative ale criteriului Reynolds critic cu formula empirică propusă de N a g a t a [7]:

$$Re_{cr} = \frac{25}{(b/D)}\left(\frac{d}{D} - 0{,}4\right)^{2} + \frac{b/D}{0{,}11\,(b/D) - 0{,}0048} \qquad (6)$$

în care:

b este înălţimea paletei agitatorului;
d — diametrul agitatorului;
D — diametrul vasului

se obţin, pentru agitatoarele avînd $D = 0{,}37$ m şi $b = 0{,}48$ m, valorile $Re_{cr} = 10{,}04$ pentru $D^* = 1{,}72$ şi $Re_{cr} = 9{,}80$ pentru $D^* = 3{,}89$, valori ce nu se ating în cazul amestecării lichidelor nenewtoniene luate în lucru.

Calculînd panta dreptelor ce reprezintă dependenţa criteriului puterii de criteriul Reynolds, precum şi ordonata corespunzătoare lui $R_e = 1$, s-a putut verifica valabilitatea relaţiei stabilite teoretic în forma propusă de Nagata:

$$K_P = \frac{A}{Re^{m}} \qquad (7)$$

În tabelul 1, sînt prezentate valorile determinate experimental ale exponentului m (panta dreptelor) şi ale coeficientului A (ordonata la $Re = 1$).

Se observă că, în general, panta dreptelor oscilează în jurul valorilor lui (-1), ceea ce demonstrează valabilitatea proporţionalităţii inverse între criteriul puterii şi criteriul Reynolds ($K_P \sim Re^{-1}$), pentru regimul laminar de amestecare, în care s-au efectuat experienţele.

În ceea ce priveşte valorile coeficientului A, apare evidentă influenţa asupra acestuia, atît a proprietăţilor reologice ale lichidului amestecat, cît şi a raportului D^* între diametrul vasului şi diametrul agitatorului. De asemenea, rezistenţa hidrodinamică determinată de existenţa paletelor duce la valori mult

Tabelul 1

VALORILE LUI A ŞI ALE EXPONENTULUI m DIN ECUAŢIA (7)

	Tipul de agitator	D^*	Indicele de curgere a soluţiei				
			0,738	0,603	0,564	0,500	0,465
Valorile lui A	cilindru	1,72	17,5	14,0	12,0	9,8	8,4
		3,89	54,0	29,0	23,0	19,0	15,0
	paletă	1,72	80,0	72,0	62,0	56,0	48,0
		3,89	180,0	140,0	125,0	105,0	90,0
Valorile lui m (negativ)	cilindru	1,72	1,113	1,101	1,066	1,022	1,000
		3,89	1,334	1,120	1,137	1,102	1,000
	paletă	1,72	0,946	1,072	1,065	1,015	1,017
		3,89	1,035	1,058	1,079	1,058	1,045

crescute ale lui A, observîndu-se că acestea sînt, în general, duble faţă de valorile corespunzătoare agitatoarelor cilindrice, ambele caracterizate prin aceleaşi rapoarte geometrice D^*.

Concluzii

Energia consumată pentru amestecarea soluţiilor apoase de Na—CMC de diferite concentraţii cu agitatoare cilindrice şi tip paletă înaltă creşte odată cu creşterea turaţiei agitatorului după o relaţie de forma $P = C \cdot n^b$, în care exponentul b are valori cuprinse între 1,3 şi 1,5, iar coeficientul C depinde de proprietăţile soluţiei şi de geometria şi dimensiunile agitatorului.

În condiţiile de lucru prezentate, amestecarea a decurs în regim laminar, fapt demonstrat atît prin calcularea valorilor lui Re_{cr} care s-au plasat în jurul valorii 10, cît şi prin forma reprezentărilor în coordonate dublu logaritmice ale relaţiei $K_P = f(Re)$, dar şi prin observaţii vizuale.

Pe baza acestor reprezentări, s-a verificat valabilitatea ecuaţiei $K_P = A \cdot Re^{-1}$ şi s-au calculat valorile lui A, care diferă de la un tip de agitator la altul, fiind influenţate şi de proprietăţile reologice ale lichidului amestecat.

Bibliografie

1. STERBÁCEK, Z. şi TAUSK, P., „Amestecarea în industria chimică", (trad. din lb. cehă), Ed. Tehnică, Bucureşti, 1969.
2. GODLESKI, E. S. şi SMITH, J. C., A. I. Ch. E. J., 8, 1962, p. 617.
3. LUNGU, M. şi TUDOSE, R. Z., Mat. Plastice, 10, 1973, p. 537.
4. BRAUER, H., Chem. Ing. Tech., 39, 1967, p. 209.
5. SCHILO, D., Chem. Ing. Tech., 41, 1969, p. 253.
6. LUNGU, M. şi TUDOSE, R. Z., Rev. Chim. (Bucureşti), 34, 1983, p. 158.
7. NAGATA, S., „Mixing, Principles and Applications", I, Kodansha Ltd., Tokyo, 1975.

Intrat în redacţie: 4.1.1985

brevete

COMPOZIŢIE FUNGICIDĂ SOLIDĂ

Brevet R.S.R. nr. 88253

Compoziţia conform invenţiei este constituită din 21—42 părţi gr. substanţă activă, pe bază de sare mixtă cu cationi metalici ai 8-hidroxichinonei: un cation metalic bivalent, ales dintre Zn şi Mn, raportul între cupru şi celălalt cation variind între 95 : 5 şi 50 : 50%, faţă de conţinutul total de cationi metalici, 17—18 p. gr. agent activ de suprafaţă, ales dintre lignosulfonat de sodiu, oleilmetiltaurid de sodiu şi acid 8-hidroxichinolin-5-sulfonic, şi 40—62 p. gr. substanţă de suport solidă, aleasă dintre cretă şi caolin.

Invenţia prezintă avantajul că se obţine o compoziţie cu activitate antifungică şi antibacteriană ridicată, utilizată în special pentru protejarea semănăturilor, dar şi a unor produse industriale, ca textilele şi hîrtia.

Dosar nr. 114101
Data înregistrării: 29.03.1984
Data publicării: 30.12.1985
Int. Cl.[3]: A01N55/31// C07D215/26

Solicitant: Institutul de Cercetări Pesticide, Bucureşti.
Titular: Întreprinderea de Medicamente şi Coloranţi „Sintofarm", Bucureşti.

PROCEDEU DE OBŢINERE A PENTACLORFENOLULUI

Brevet R.S.R. nr. 88493

Conform procedeului descris, se foloseşte o soluţie de pentaclorfenolat de sodiu tehnic, filtrată pe un strat de celită bentonită şi diluată în raport de 2 : 1 cu apă demineralizată, care se acidulează cu HCl de concentraţie 15—32% pînă la pH 2,5—4. Produsul se filtrează şi se spală cu apă caldă şi rece, pînă la un conţinut de NaCl sub 2% şi se usucă la temperaturi de 50—70°C.

Invenţia prezintă avantajul că, printr-un procedeu simplu şi uşor de realizat, se asigură obţinerea unui produs cu o puritate ridicată şi cu randamente bune.

Dosar nr. 113223
Data înregistrării: 05.01.1984
Data publicării: 30.01.1986
Int. Cl.[3]: C07C39/36
Titular: Centrul de Cercetări, Rîmnicu-Vîlcea

SOLOMON STERNBERG
MIHAELA DRĂGĂNOIU
LUMINIȚA GRIGORE

Activitatea termodinamică a $ZnSO_4$ în sisteme ternare

C. Z.: 541.123.3:546.47/226

Sînt prezentate rezultatele privind determinarea mărimii $\Delta \ln \gamma_{ZnSO_4}$ în sisteme ternare de tipul $ZnSO_4$ + sulfat adaos + H_2O. Această mărime, avînd semnificația unei mărimi parțiale de exces, caracterizează cel mai bine abaterea sistemului ternar față de cel binar din care provine. Sînt prezentate, de asemenea, polinoamele de aproximare calculate pentru $\Delta \ln \gamma_1$ în funcție de proporția de adaos în sistemele discutate, și unele considerații generale privind proprietățile termodinamice ale acestor soluții.

This paper presents the results concerning the determination of $\Delta \ln \gamma_{ZnSO_4}$ in ternary systems of the $ZnSO_4$ + added sulphate + H_2O type. This dimension, having the significance of a partial excess dimension is the most representative for the deviation of the ternary system from the binary one. The functions of the polynome for the approximation of the dependence of $\Delta \ln \gamma_1$ on the added sulphate ratios are discussed. Some general considerations regarding the thermo — dynamic properties of these systems are presented.

Излагаются результаты по определению величины $\Delta \ln \gamma_{ZnSO_4}$ в трехкомпонентных системах типа $ZnSO_4$ + сульфат добавки + H_2O. Эта величина, имеющая смысл парциальной величины избытка, наилучшим образом характеризует отклонения тройной системы от двухкомпонентной системы из которой происходит. Представлены, также, полиномы апроксимирования, рассчитанные для $\Delta \ln \gamma_1$ в зависимости от пропорции добавки в обсуждаемые системы, и некоторые общие соображения о термодинамических свойствах этих растворов.

Soluțiile multicomponente de sulfați au fost puțin studiate. Astfel, au fost determinați coeficienții medii de activitate $\gamma_\pm$ ai $ZnSO_4$ în soluții apoase ternare de $ZnSO_4$ cu sulfați alcalini (Na, K) sau sulfați bivalenți de magneziu, sau mangan, respectiv ai $CuSO_4$ cu sulfat de magneziu și de mangan [2].

În această lucrare, sînt prezentate rezultatele privind determinarea mărimii $\Delta \ln \gamma_1$ (reprezentînd diferența logaritmilor coeficienților de activitate din sistemul ternar și cel binar), în sisteme ternare de tipul $ZnSO_4$ + sulfat adaos + H_2O. Această mărime, avînd semnificația unei mărimi parțiale de exces, caracterizează cel mai bine abaterea sistemului ternar față de sistemul binar din care provine. Sînt prezentate, de asemenea, și polinoamele de aproximare calculate pentru $\Delta \ln \gamma_1$ în funcție de proporția de adaos în sistemele discutate, împreună cu unele considerații generale privind proprietățile termodinamice ale acestor soluții.

Prof. dr. doc. ing. SOLOMON STERNBERG, ing. MIHAELA DRĂGĂNOIU și ing. LUMINIȚA GRIGORE, Institutul Politehnic—București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Partea experimentală

Determinările au fost efectuate în soluții apoase, la 25°C, folosind metoda tensiunilor electromotoare. S-a lucrat la patru tării ionice totale și proporții variabile ale celor doi electroliți. Celulele folosite au fost de tipul:

$$Pt-Hg-Hg_2SO_4/ZnSO_4\ (m_1),\ Me_nSO_4\ (m_2)/Zn_xHg-Pt$$

unde Me = Li, Na, K, Mg, Mn. Electrozii utilizați au fost:

— electrodul de zinc, un amalgam cu 25% în greutate Hg obținut prin dizolvarea pulberii de zinc (99,9% Merck) în mercur [3];

— electrodul de mercur — sulfat mercuros, ales ca electrod reversibil față de ionul sulfat, prezintă o reproductibilitate foarte bună a rezultatelor, comparabilă cu cea a electrodului de hidrogen [4].

În privința metodei de calcul, a crescut acuratețea față de metoda clasică folosită anterior [1] (cea a calculării lui $a_\pm$ respectiv $\gamma_\pm$ din relația lui Nernst, folosind $\overline{E}^\circ$) prin determinarea directă a diferenței $\Delta \ln \gamma_1$.

$$\Delta \ln \gamma_1 = \ln \gamma^t_{1\pm} - \ln \gamma^b_{1\pm} \quad (1)$$

în care:

$\gamma^t_{1\pm}$ este coeficientul mediu de activitate al $ZnSO_4$ în sistemul ternar studiat;

$\gamma^1_{b\pm}$ — idem pentru sistemul binar $ZnSO_4 + H_2O$.

T.e.m. în sistemul binar este:

$$E^b = E^0 - \frac{\nu RT}{nF} \ln a^b_{1\pm} = E^0 - \frac{RT}{F} \ln m^b_{1\pm} - \frac{RT}{F} \ln \gamma^b_{1\pm} \quad (2)$$

unde, pentru sistemele studiate $n = 2$; $\nu = 2$; $m^b_{1\pm}$ — molalitatea medie a $ZnSO_4$ în sistemul binar şi $m^t_{1\pm} = [m_1 (m_1 + m_2)]^{1/2}$ este molalitatea medie a $ZnSO_4$ în sistemul ternar.

T.e.m. în sistemul ternar este:

$$E^t = E^0 - \frac{\nu RT}{nF} \ln a^t_{1\pm} = E^0 - \frac{RT}{F} \ln m^t_{1\pm} - \frac{RT}{F} \ln \gamma^t_{1\pm} \quad (3)$$

Scăzînd (2) din (3) se obţine direct $\Delta \ln \gamma_1$:

$$\Delta \ln \gamma_1 = \frac{E^b - E^t}{RT/F} - \ln m^t_{1\pm} / m^b_{1\pm} \quad (4)$$

În acest fel, se evită folosirea în calcul a lui $\bar{E}^0$, greu accesibil. El se poate obţine fie prin extrapolarea la $m = 0$ a curbei $E(m)$, fie prin medierea valorilor E° obţinute din determinări de t.e.m., la mai multe concentraţii cunoscute.

Avantajul principal al metodei diferenţiale îl constituie obţinerea directă a lui $\Delta \ln \gamma_1$, care, sub forma $RT\Delta \ln \gamma_1$, are semnificaţia unei mărimi parţiale de exces, dovedindu-se parametrul cel mai semnificativ pentru caracterizarea sistemului ternar, comparativ cu cel binar. În general, folosirea funcţiilor de exces pentru reprezentarea proprietăţilor termodinamice ale soluţiilor de electroliţi constituie modul cel mai adecvat pentru a descrie abaterile de la idealitate ale unei asemenea soluţii, iar reprezentarea grafică a dependenţei lor de compoziţia soluţiei este susceptibilă de interpretări calitative în termeni de interacţiuni la nivel de molecule.

Rezultate şi discuţii

Rezultatele obţinute sînt prezentate în tabelul 1.

Dependenţa de concentraţie a lui $\Delta \ln \gamma_1$ a fost exprimată prin intermediul fracţiilor de tărie ionică 5 y_1 şi y_2 definite de relaţiile:

$$y_1 = I_1/I \quad (5)$$

$$y_2 = I_2/I \quad (6)$$

unde I_1 şi I_2 sînt tăriile ionice parţiale ale celor doi electroliţi. Pentru sistemele simetrice studiate în această lucrare se poate scrie:

Tabelul 1

DETERMINAREA LUI $\Delta \ln \gamma_1$ ÎN SISTEMELE STUDIATE

Sistemul	I	y_2	$\Delta E \cdot 10^3$, V	$\Delta \ln \gamma_1$	$RT\Delta \ln \gamma_1$ cal/kg H_2O echiv.
1	2	3	4	5	6
$ZnSO_4 + Li_2SO_4 + H_2O$	3	0,09	—0,6	0,0595	35,25
		0,19	1,1	0,0364	21,56
		0,30	1,0	0,0916	54,26
		0,39	1,5	0,1932	114,46
		0,49	0,5	0,2495	147,81
		0,60	0,6	0,3435	203,50
		0,69	1,1	0,4510	267,18
		0,79	3,6	0,5462	323,58
		0,90	4,6	0,8407	498,05
	2,4	0,12	0,7	0,0456	27,01
		0,24	—4,0	0,1494	88,51
		0,37	1,1	0,1332	78,91
		0,49	—6,1	0,3079	182,41
		0,62	—2,1	0,3801	225,18
		0,75	2,1	0,5634	337,77
		0,87	—1,7	0,8805	521,63
	1,8	0,16	0,1	0,0602	35,66
		0,33	0,3	0,1383	81,93
		0,49	—1,1	0,3122	184,95
		0,66	0,8	0,4177	247,46
		0,83	0,8	0,7421	439,64
	1,5	0,19	1,1	0,0364	21,56
		0,39	—0,4	0,2066	122,39
		0,60	—0,9	0,4019	238,10
		0,70	4,7	0,5033	298,17
$ZnSO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$	3	0,09	—0,3	0,0478	28,32
		0,19	0,7	0,0520	30,81
		0,30	5,9	0,1033	61,20
		0,39	5,8	0,1694	110,36
		0,49	5,9	0,2421	143,42
		0,60	5,9	0,3396	201,19
		0,69	0,1	0,4932	292,18
		0,79	10,5	0,5774	342,06
		0,90	9,1	0,8681	514,28
	2,4	0,12	0,2	0,0385	22,81
		0,24	0,3	0,0921	54,56
		0,37	1,3	0,1254	74,29
		0,49	—2,2	0,3551	210,36
		0,62	—4,1	0,4619	273,64
		0,75	—2,8	0,6905	409,07
		0,87	—1,6	0,9740	577,02
	1,8	0,16	0,6	0,0407	24,11
		0,33	0,4	0,0915	54,21
		0,49	0,1	0,2226	131,87
		0,66	0,8	0,4060	240,52
		0,83	1,1	0,7722	457,47
	1,5	0,19	—0,3	0,0909	53,85
		0,39	0,6	0,1694	100,36
		0,60	2,5	0,2695	159,66
		0,70	2,4	0,5929	351,25
$ZnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$	3	0,09	0,3	0,0244	14,46
		0,19	—0,3	0,0910	53,91
		0,30	0,2	0,1228	72,75
	2,4	0,12	0,5	0,0267	15,82
		0,24	—1,9	0,1778	105,33
		0,37	—5,0	0,3709	219,73
	1,8	0,16	1,0	0,0250	14,81
		0,33	0,4	0,1343	79,56
		0,49	—1,0	0,3004	182,70
		0,66	—24,1	1,3864	821,33

1	2	3	4	5	6
		0,19	—0,2	0,0871	51,60
	1,5	0,39	—1,3	0,2435	144,25
		0,60	0,2	0,3590	212,68
		0,79	—11,1	1,1200	663,50
		0,13	2,2	—0,0144	—8,53
		0,26	3,0	0,0549	32,52
	3	0,40	3,3	0,1889	111,91
		0,53	4,5	0,2052	121,57
		0,66	5,9	0,3188	188,86
		0,80	5,6	0,5859	347,10
		0,93	6,3	1,1079	656,35
		0,16	1,5	0,0442	26,18
		0,33	2,1	0,1323	78,38
$ZnSO+$	2,4	0,5	1,4	0,3035	179,80
$+MgSO+$		0,66	2,5	0,4633	274,47
$+H_2O$		0,83	3,1	0,7864	465,88
		0,22	0,6	0,1021	60,49
	1,8	0,44	1,0	0,2547	150,89
		0,66	1,9	0,4711	279,09
		0,88	3,3	0,9696	574,41
		0,26	0,7	0,1276	75,59
	1,5	0,53	0,6	0,3575	211,79
		0,80	6,3	0,5586	330,93
		0,13	0,7	0,0637	37,74
		0,26	1,4	0,0982	58,18
	3	0,40	1,2	0,2087	123,64
		0,53	3,1	0,1941	114,99
		0,66	3,7	0,3391	200,89
		0,80	1,6	0,7424	439,82
		0,93	2,4	1,2528	742,19
		0,16	0,5	0,0717	42,48
		0,33	1,3	0,1521	90,11
$ZnSO_4+$	2,4	0,50	1,2	0,2998	177,61
$+MnSO_4+$		0,66	1,6	0,4870	288,51
$+H_2O$		0,83	2,6	0,7946	470,74
		0,22	0,3	0,1140	67,54
	1,8	0,44	1,4	0,2393	141,77
		0,66	2,7	0,4442	269,32
		0,88	7,1	0,8222	263,15
		0,26	0,2	0,1473	87,26
	1,5	0,53	0,6	0,3577	211,91
		0,80	1,1	0,7619	263,10

$$y_1 = \frac{4m_1}{4m_1 + 4m_2} = \frac{m_1^t}{m_1^b} \tag{7}$$

$$y_2 = \frac{4m_1}{4m_1 + 4m_2} = \frac{m_2^t}{m_1^b} \tag{8}$$

iar pentru sistemele asimetrice:

$$y_1 = \frac{4m_1}{4m_1 + 3m_2} = \frac{m_1^t}{m_1^b} \tag{9}$$

$$y_2 = \frac{3m_2}{4m_1 + 3m_2} = \frac{m_2^t}{m_1^b} \tag{10}$$

În aceste relații exponentul „t" semnifică sistemul ternar, iar „b" pe cel binar, iar concentrațiile au fost exprimate în molalități. Pentru coeficienții medii de activitate, în soluții ternare, determinați la tărie ionică totală constantă, Harned și Robinson [5] au propus ecuații de forma:

$$\ln \gamma_{1\pm}^t = \ln \gamma_{1\pm}^b + \alpha_1 I_2 + \beta_1 I_2^2 \tag{11}$$

unde α și β sînt constante care pot depinde de tăria ionică totală, însă sînt independente de tăriile ionice parțiale.

Pentru $\Delta \ln \gamma_1$ au fost utilizate polinoame de gradul n, avînd forma:

$$\Delta \ln \gamma_1 = \sum_{i=1}^{o} C_i (y_2)^i =$$

$$= C_1 y_2 + C_2 y_2^2 + C_3 y_2^3 + \cdots \tag{12}$$

Înlocuirea tăriilor ionice parțiale cu fracțiile de tărie ionică y_2 rezultă din ecuațiile (11) prin înlocuirea $C_1 = \alpha_1 I$, $C_2 = \beta_1 I^2$ etc. unde I este tăria ionică totală.

Pentru determinarea acestei legi de dependență de tip polinominal, s-a folosit metoda celor mai mici pătrate. S-au calculat numeric coeficienții C_i pentru polinoame de aproximare pînă la gradul V. Calcule efectuate pe seturi cu număr suficient de mare de date experimentale au indicat faptul că aproximarea prin polinoame cu grad mai mare decît cinci nu este necesară. Pentru toate polinoamele selectate, abaterea medie a fost de același ordin de mărime cu precizia experimentală ($\simeq 1\%$). Au fost selectate polinoamele cu abaterea medie standard cea mai mică. La abateri comparabile, s-au preferat polinoamele cu numărul cel mai mic de constante.

Coeficienții C_i ai polinoamelor selectate sînt redați în tabelul 2.

În figura 1 $a - e$ sînt reprezentate dependențele $\Delta \ln \gamma_1 = f(y_2)$ pentru sistemele studiate. Curbele au fost trasate pe baza ecuațiilor din tabelul 2(III), iar rezultatele experimentale sînt reprezentate prin puncte. Se constată o concordanță foarte bună între rezultatele experimentale și cele calculate. Este util de subliniat, încă o dată, aportul adus la precizia determinărilor de această metodă diferențială, ce permite obținerea directă a lui $\Delta \ln \gamma_1$ (adică a diferenței $E^t - E^b$) mărime importantă pentru caracterizarea comportării sistemului ternar. Tabelul 1 reproduce și mărimile $\mu_1^{ex} = RT \Delta \ln \gamma_1$, avînd semnificația unui potențial chimic de exces mediu definit: $\mu_1^{ex} = \mu_1^t - \mu_1^b$. Creșterea preciziei datorată determinării directe a lui $\Delta \ln \gamma_1$ este ilustrată și în figura 2, care face o comparație între rezultatele actuale și rezultatele obținute anterior [1, 6], prin metoda clasică (folosind date din literatură pentru $E°$). Se observă abaterile mult mai mari, cu un ordin de mărime față de dependențele calculate ale acestora din urmă.

În toate cazurile studiate, s-a găsit o dependență slabă și neconcludentă a lui $\Delta \ln \gamma_1$, în funcție de tăria ionică totală I. S-a considerat deci, într-o primă aproximație, $\Delta \ln \gamma_1$ ca fiind independent de tăria ionică pentru toate sistemele studiate în prezenta lucrare. Se observă din figuri că și dependența de natura, respectiv sarcina cationului adăugat este

Tabelul 2

COEFICIENȚII C_i AI POLINOAMELOR SELECTATE

Sistemul	I	Gradul polinomului	C_1	C_2	C_3	σ_i	$\mu_1^{ex,\,tr}$, cal/kgH_2O echiv. g
$ZnSO_4$+ +Li_2SO_4+ +H_2O	3	II	0,0297	0,9264		0,0427	566,41
		III	0,4028	—0,3933	1,0496	0,0370	627,43
	2,4	II	0,0557	1,0163		0,0557	635,07
		III	0,6676	—1,1893	1,7858	0,0399	648,87
	1,8	II	0,1257	0,8810		0,0415	596,38
		III	0,4399	—0,2915	0,9814	0,0425	669,31
	1,5	II	0,3671	0,3680		0,0532	435,48
		III	—0,3427	3,1000	—2,3571	0,0008	337,08
$ZnSO_4$+ +Na_2SO_4+ +H_2O	3	II	—0,0069	1,0124	0,0367	0,0367	595,67
		III	0,3665	—0,3088	1,0508	0,0285	656,69
	2,4	II	—0,0221	1,2801		0,0350	745,91
		III	0,1174	0,7775	0,4070	0,0375	771,27
	1,8	II	—0,1941	1,3058		0,0381	658,59
		III	0,3038	—0,5526	1,5555	0,0148	774,11
	1,5	II	0,0801	0,7840		0,0574	511,91
		III	0,8208	—2,0676	2,4595	0,0206	718,42
$ZnSO_4$+ +K_2SO_4+ +H_2O	3	II	0,3444	0,2609	—	0,0177	873,95
	2,4	II	—0,0159	2,7119	—	0,0198	707,22
	1,8	II	—1,5163	5,1670		0,2016	702,31
		III	1,5019	—8,7441	14,3654	0,1014	1022,00
	1,5	II	—0,4091	2,1499		0,1506	799,04
		III	1,3807	—4,7404	5,9430	0,0967	852,41
$ZnSO_4$+ +$MgSO_4$+ +H_2O	3	II	—0,4365	1,6143		0,0983	697,75
		III	0,6457	—2,0426	2,7763	0,0632	817,18
	2,4	II	0,0412	1,0605		0,0254	652,66
		III	0,2349	0,3378	0,6048	0,0259	697,57
	1,8	II	0,0177	1,1712		0,0570	704,32
		III	0,6679	—1,0783	1,7435	0,0251	789,75
	1,5	II	0,4808	0,2827		0,0304	452,31
		III	0,1183	1,6583	—1,1667		361,31
$ZnSO_4$+ +$MnSO_4$+ +H_2O	3	II	—0,4611	1,8077		0,1203	797,75
		III	1,0548	—3,3150	3,8892	0,0470	965,05
	2,4	II	0,1154	0,9824		0,0236	650,35
		III	0,4236	—0,1672	0,9621	0,0093	721,86
	1,8	II	0,1703	0,8257		0,0384	590,05
		III	0,6296	—0,7635	1,2318	0,0034	650,41
	1,5	II	0,2409	0,8788		0,0296	663,33
		III	0,5932	—0,4583	1,1341		751,78

foarte slabă, $\Delta \ln \gamma_1$ pare să depindă numai de y_2, proporția de adaos. Valorile $\Delta \ln \gamma_1$ sînt pozitive și cresc cu y_2, ajungînd la valori mari ($\simeq 1{,}0$) pentru $y_2 \simeq 0{,}9$.

În privința polinoamelor calculate, se poate face observația generală că, începînd de la gradul II, se obține o abatere medie standard acceptabilă. Cele mai indicate pentru eventuale considerații teoretice par ecuațiile de gradul II, care sînt formal asemănătoare cu ecuația soluțiilor regulare, termenul principal fiind cel în y_2^2; termenul de gradul unu este mic și are un rol de corecție. Ecuațiile de gradul III par mai puțin susceptibile de interpretări fizice, dar se recomandă, totuși, ele prezentînd în multe cazuri o aproximare ceva mai bună decît cele de gradul II.

Prin extrapolarea ecuațiilor din tabelul 2 la $y_2 = 1$ (respectiv $y_1 = 0$) se obține $\mu_1^{ex,\,tr} = RT\,\Delta \ln \gamma_1^{tr}$, un potențial chimic de exces limită (trace) care corespunde unei diluții infinite de component 1 într-o soluție de component 2 + apă, de aceeași tărie ionică; $\mu_1^{ex,\,tr}$ obținut este redat în ultima coloană a tabelului 2. Este interesant de remarcat că s-au obținut pentru toate cazurile valori foarte apropiate $\mu^{ex,\,tr} \simeq$ 650 cal/kg H_2O. echiv. g$(\Delta \ln \gamma_1^{tr} \simeq 1{,}1)$, indiferent de natura componentului 2, de tăria ionică și de gradul polinomului ales [6].

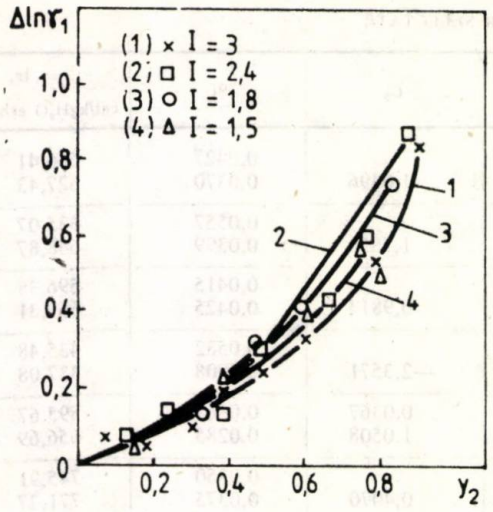


Fig. 1 *a*) $\Delta \ln \gamma_1 = f(y_2)$ în sistemul $ZnSO_4 + Li_2SO_4 + H_2O$.

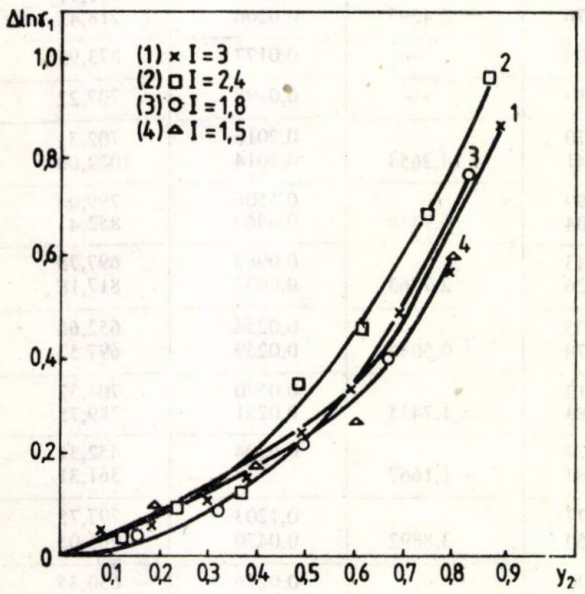


Fig. 1 *b*) $\Delta \ln \gamma_1 = f(y_2)$ în sistemul $ZnSO_4 = Na_2SO_4 + H_2O$.

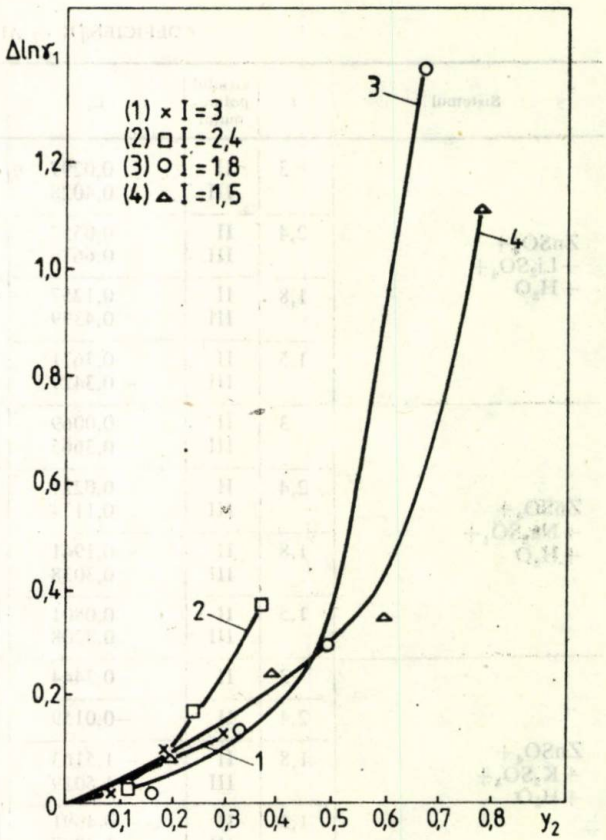


Fig. 1 *c*) $\Delta \ln \gamma_1 = f(y_2)$ în sistemul $ZnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$.

Deoarece $\Delta \ln \gamma_1$ se dovedește a fi cvasiindependent de tăria ionică, s-au calculat și ecuațiile pe sisteme, din toate datele experimentale disponibile, folosind același program de calcul ca în cazul polinoamelor pe tării ionice. În tabelul 3, au fost dați coeficienții polinoamelor selectate; sînt recomandate tot ecuațiile de gradul II și III. Abaterile medii standard sînt de două ori mai mari comparativ cu cele din tabelul 2, totuși concordanța cu experiența este satisfăcătoare, după cum se observă în figura 3.

Tabelul 3

COEFICIENȚII C_i AI POLINOAMELOR CALCULATE „PE SISTEME"

Sistem	Gradul polinomului	C_1	C_2	C_3	σ_i
$ZnSO_4$+	II	0,1000	0,8721		0,0537
$+Li_2SO_4+H_2O$	III	0,4432	—0,3710	1,0121	0,0504
$ZnSO_4$+	II	—0,0466	1,1285		0,0629
$+Na_2SO_4+H_2O$	III	0,3491	—0,3045	1,1667	0,0593
$ZnSO_4$+	II	—0,2952	2,3536		0,2188
$+K_2SO_4+HO_2$	III	—0,3026	2,3852	—0,0295	0,2321
$ZnSO_4$+	II	0,1555	0,9385		0,0740
$+MgSO_4+H_2O$	III	0,3149	0,3650	0,4635	0,0773
$ZnSO_4$+	II	0,1905	0,8629		0,0366
$+MnSO_4+H_2O$	III	0,4185	0,0424	0,6631	0,0354

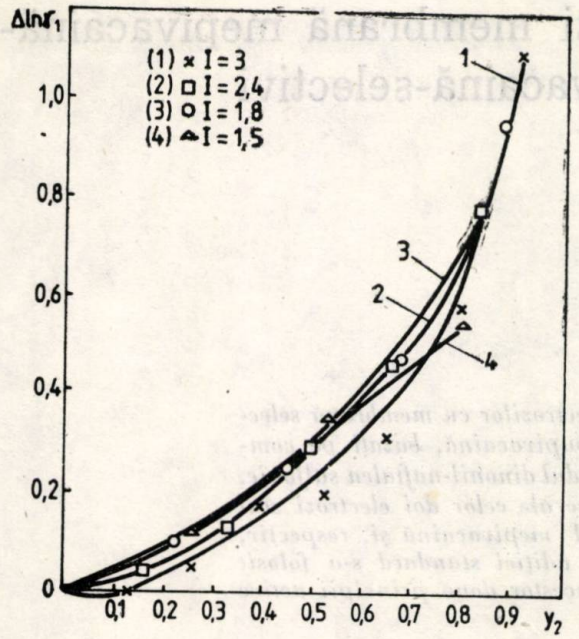


Fig. 1 *d*) $\Delta \ln \gamma_1 = f(y_2)$ în sistemul $ZnSO_4 + MgSO_4 + H_2O$.

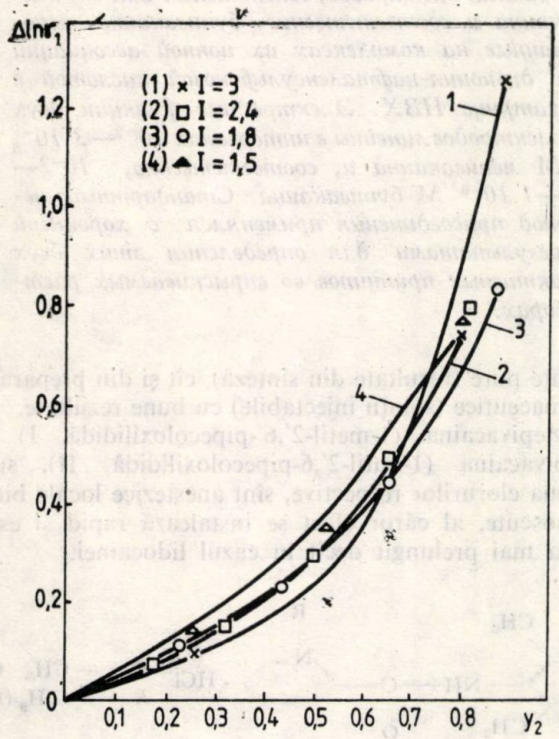


Fig. 1 *e*) $\Delta \ln \gamma_1 = f(y_2)$ în sistemul $ZnSO_4 + MnSO_4 + H_2O$.

Deoarece ecuaţiile „pe sisteme" sînt obţinute dintr-un număr de date experimentale de circa patru ori mai mare decît cele pe tării ionice, observaţiile făcute anterior, pe baza tabelului 2, sînt acum mai convingător susţinute. În figura 3, este redată curba calculată (III) pentru sistemul $ZnSO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$, iar rezultatele experimentale sînt redate prin puncte.

Din tabelul 3, rezultă că, pentru toate sistemele, ecuaţiile de gradul II sînt de acelaşi tip, avînd $C_2 \gg C_1$.

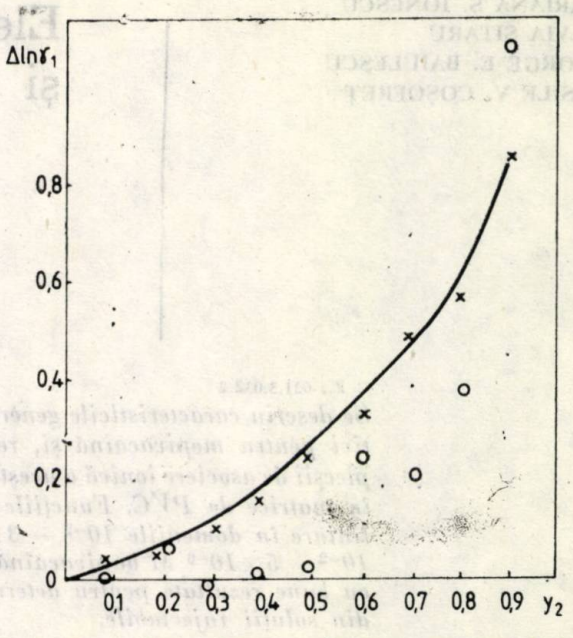


Fig. 2. Dependenţa $\Delta \ln \gamma_1 = f(y_2)$ în sistemul $ZnSO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$ la $I = 3$:

x — determinare directă a lui $\Delta \ln \gamma_1$; o — metodă ce foloseşte $\overline{E}^*$.

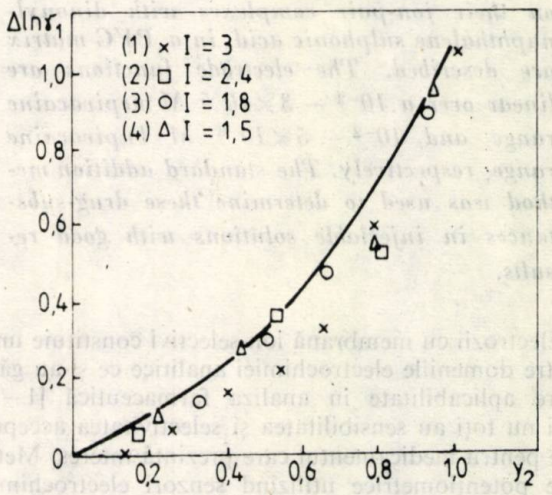


Fig. 3. Dependenţa $\Delta \ln \gamma_2 = f(y_2)$, curba unică pentru sistemul $ZnSO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$.

Se obţine o asemănare formală evidentă cu soluţiile binare regulare. Creşterea gradului polinomial nu micşorează semnificativ abaterea medie standard.

Bibliografie

1. STERNBERG, S. şi DRĂGĂNOIU, M. Rev. Roumaine Chim, **29**, nr. 1, 1984, p. 105.
2. STERNBERG, S. şi DRĂGĂNOIU, M., Rev. Roumaine Chim., **30**, nr. 3, 1985, p. 209.
3. LEWANDOWSKI, A., Electrochim. Acta, **23**, nr. 10, 1978, p. 1303.
4. IVES, D. J. şi JANZ, G. J. „Reference Electrodes", Academic Press, New York, 1961, p. 403.
5. HARNED, H. S. şi ROBINSON, R. A., „Multicomponent Electrolyte Solutions," Pergamon Press, London, 1971, p. 36.
6. DRĂGĂNOIU M., Teză de doctorat (1986).

Intrat în redacţie: 26.XII.1985

MARIANA S. IONESCU
SILVIA SITARU
GEORGE E. BAIULESCU
VASILE V. COŞOFREŢ

Electrozi membrană mepivacainăși bupivacainăselectivi

C. Z.: 621.3.032.2

Se descriu caracteristicile generale ale electrozilor cu membrană selectivi pentru mepivacainăşi, respectiv, bupivacainăbazaţi pe complecşii de asociere ionică a acestora cu acidul dinonil-naftalen sulfonic, în matrice de PVC. Funcţiile electrodice ale celor doi electrozi sînt liniare în domeniile $10^{-2} - 3\times10^{-5}$ M mepivacainăşi, respectiv, $10^{-2} - 5\times10^{-6}$ M bupivacainăMetoda adiţiei standard s-a folosit cu bune rezultate pentru determinarea acestor două principii active din soluţii injectabile.

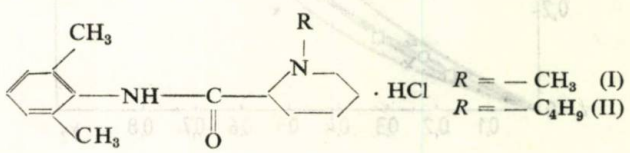
The general characteristics of two ion-selective membrane electrodes sensitive to mepivacaine and bupivacaine, respectively, based on their ion-pair complexes with dinonylnaphthalene sulphonic acid, in a PVC matrix are described. The electrode functions are linear over a $10^{-2} - 3\times10^{-5}$ M mepivacaine range and $10^{-2} - 5\times10^{-6}$ M bupivacaine range, respectively. The standard addition method was used to determine these drug-substances in injectable solutions with good results.

Описываются общие характеристики мембранных электродов, селективных для мепивакаина и соответственно, бупивакаина, основанные на комплексах их ионной ассоциации с ди-нонил-нафталенсульфоновой кислотой в матрице ПВХ. Электродные функции двух электродов линейны в интервалах 10^{-2}—3.10^{-5} М мепивакаина и, соответственно, 10^{-2}——1.10^{-6} М бупивакаина. Стандартный метод присоединения применялся с хорошими результатами для определения этих двух активных принципов во впрыскиваемых растворах.

Electrozii cu membrană ion-selectivi constituie unul dintre domeniile electrochimiei analitice ce şi-au găsit mare aplicabilitate în analiza farmaceutică [1—5], deşi nu toţi au sensibilitatea şi selectivitatea acceptabile pentru medicamentul care prezintă interes. Metodele potenţiometrice utilizînd senzori electrochimici cu membrană sînt simple şi rapide, putînd fi uşor asimilate în analiza farmaceutică, cu condiţia, absolut necesară, ca senzorul primar să fie adecvat acestui scop.

În această lucrare sînt prezentate performanţele caracteristice şi evaluarea analitică a unor electrozi membrană mepivacainăşi respectiv bupivacainăselectivi. Materialele lor electroactive utilizează asociaţiile ionice mepivacainăşi, respectiv, bupivacainăacid dinonilnaftalensulfonic. Folosirea acidului dinonilnaftalensulfonic (DNNS) drept contra-ion în membranele de PVC plastifiate cu *o*-nitrofeniloctileter (*o*-NPOE) a condus la obţinerea unor electrozi cu bună sensibilitate şi selectivitate faţă de mepivacainăşi bupivacainăProcedeul potenţiometric elaborat permite determinarea acestor medicamente atît în probe de substanţe pure (rezultate din sinteză), cît şi din preparate farmaceutice (soluţii injectabile) cu bune rezultate.

Mepivacaina (1-metil-2′,6′-pipecoloxilididă, I) şi bupivacaina (1-butil-2′,6-pipecoloxilididă, II), sub forma clorurilor respective, sînt anestezice locale bine cunoscute, al căror efect se instalează rapid şi este ceva mai prelungit decît în cazul lidocainei.



Partea experimentală

Toţi reactivii utilizaţi au fost de puritate analitică, exceptînd mepivacaina · HCl şi, respectiv, bupivacaina · HCl, care au fost sintetizate şi purificate de către autorii acestui studiu. Soluţiile-standard de concentraţie 10^{-2} M mepivacainăHCl şi, respectiv, bupivacainăHCl s-au preparat prin dizolvarea cantităţilor corespunzătoare din cele două substanţe în soluţie-tampon cu pH = 5,0 (citrat). Soluţiile necesare calibrării electrozilor au fost preparate prin diluţii succesive cu soluţie-tampon cu pH = 5,0.

Dr. chim. MARIANA S. IONESCU, chim. SILVIA SITARU şi dr. chim. VASILE V. COŞOFREŢ, Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, Bucureşti.
Prof. dr. doc. GEORGE E. BAIULESCU, Institutul Politehnic—Bucureşti, Facultatea de Tehnologie Chimică.

Principiul de bază al construcției electrozilor este descris în [6 și 7]. Compoziția membranelor a fost 4,0% DNNS, 64,0% plastifiant (*o*-NPOE) și 32,0% PVC (grad înalt de polimerizare). Corpul electrozilor a fost umplut cu soluție de mepivacaină · HCl (10^{-2}M) și, respectiv, bupivacaină · HCl (10^{-2}M), ambele la pH = 5,0 (tampon citrat). Electrozii au fost precondiționați prin menținerea lor în soluțiile-standard respective 48h, iar între măsurători au fost păstrați în aceleași soluții.

Aparatura utilizată, precum și alte detalii privind tehnica de lucru au fost descrise anterior [8].

Rezultate și discuții

Materialele electroactive

Este cunoscut faptul că atît mepivacaina, cît și bupivacaina, precum și multe alte baze organice formează perechi ionice stabile cu acidul dinonilnaftalensulfonic, foarte solubile în faza de membrană.

Perechile ionice respective s-au obținut *in situ* prin menținerea membranelor de DNNS/PVC în soluții apoase ale clorhidraților bazelor respective. Dintre plastifianții testați, *o*-NPOE a prezentat cele mai bune caracteristici referitoare la timpii de răspuns și, respectiv, reproductibilitatea măsurătorilor de potențial.

Caracteristicile electrozilor

Măsurătorile de f.e.m. s-au efectuat utilizînd celule electrochimice de tipul:

Electrod membrană mepivacaină- sau bupivacaină-selec.	Mepivacaină·HCl sau bupivacaină·HCl (10^{-6}–10^{-2} M) I = const.; pH = 5,0	E.S.C.	(I)

F.e.m. sînt date de ecuațiile (1) și, respectiv, (2):

$$E = E_{0\,(M)} + 0{,}0525 \log [\text{Mepivacaină}^+] \quad (1)$$
$$E = E_{0\,(B)} + 0{,}0554 \log [\text{Bupivacaină}^+] \quad (2)$$

unde valorile E_0 sînt potențialele-standard ale electrozilor în condițiile utilizării celulelor electrochimice de tip (I).

Funcțiile electrodice ale celor doi electrozi sînt liniare în domeniile $10^{-2} - 3\times10^{-5}$ M și, respectiv, $10^{-2} - 5\times10^{-6}$ M, cu pante puțin sub-nernstiene (fig. 1).

Ambii electrozi ating valori de potențial constante în intervalul a 30–50 s, timpii de răspuns fiind dependenți de concentrația soluției de măsură. Limitele de detecție ale celor doi electrozi sînt 10^{-5} și, respectiv, 2×10^{-6} M.

Domeniul de pH în care potențialul de membrană al celor doi electrozi nu este afectat semnificativ depinde de natura electrodului și, deci, de natura materialului electroactiv în membrană. Electrodul bupivacaină-selectiv prezintă o linearitate a funcției E(mV) — pH în domeniul 2–7, în timp ce electrodul mepivacaină-selectiv numai pe domeniul 5–7; ambele domenii variază puțin cu concentrația. În mediu alcalin, potențialele de membrană ale ambilor electrozi devin mai negative datorită precipitării treptate a bazelor libere în soluția de măsură și, deci, creșterii concentrației speciilor neprotonizate (fig. 2). În cazul electrodului mepivacaină-selectiv, efectul pH-ului este

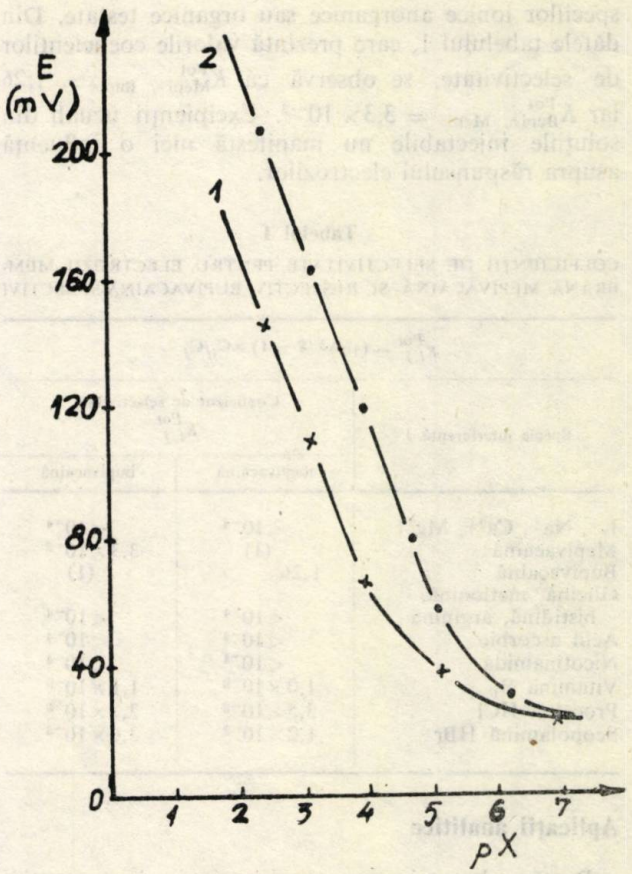


Fig. 1. Funcțiile electrodice ale electrozilor membrană mepivacaină-selectiv (1) și bupivacaină-selectiv (2). Soluții-standard de ion primar cu I = const. și pH = 5,0 (tampon citrat).

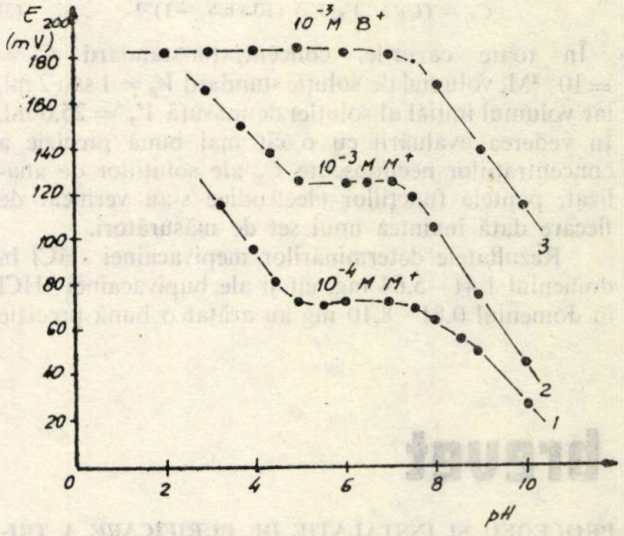


Fig. 2. Influența pH asupra răspunsului electrozilor mepivacaină-selectiv (M^+) și, respectiv, bupivacaină-selectiv (B^+).

semnificativ și la valori mai mici decît 5,0. În acest caz, probabil, complexul de asociere ionică mepivacaină-DNNS nu este suficient de stabil; acidul liber format în faza membrană face ca electrodul să devină sensibil la H^+.

Coeficienții de selectivitate pentru ambii electrozi s-au evaluat prin metoda soluțiilor mixte, calculîndu-se după procedeul descris anterior [9]. Ambii electrozi prezintă o bună selectivitate în raport cu majoritatea

speciilor ionice anorganice sau organice testate. Din datele tabelului 1, care prezintă valorile coeficienţilor de selectivitate, se observă că $K^{Pot}_{Mepi+,\ Bupi+} = 1{,}26$ iar $K^{Pot}_{Bupi+,\ Mepi+} = 3{,}3 \times 10^{-2}$. Excipienţii uzuali din soluţiile injectabile nu manifestă nici o influenţă asupra răspunsului electrozilor.

Tabelul 1

COEFICIENŢII DE SELECTIVITATE PENTRU ELECTROZII MEMBRANĂ MEPIVACAINĂ- ŞI, RESPECTIV, BUPIVACAINĂ-SELECTIVI

$$K^{Pot}_{i,j} = (10^{\Delta E/S} - 1) \times C_i/C_j$$

Specie interferentă J	Coeficient de selectivitate $K^{Pot}_{i,j}$	
	mepivacaină	bupivacaină
K+, Na+, Ca^{2+}, Mg^{2+}	$<10^{-4}$	$<10^{-4}$
Mepivacaină	(1)	$3{,}3 \times 10^{-2}$
Bupivacaină	1,26	(1)
Glicină, metionină, histidină, arginină	$<10^{-4}$	$<10^{-4}$
Acid ascorbic	$<10^{-4}$	$<10^{-4}$
Nicotinamidă	$<10^{-4}$	$<10^{-4}$
Vitamina B_1	$1{,}0 \times 10^{-2}$	$1{,}1 \times 10^{-3}$
Procaină·HCl	$3{,}5 \times 10^{-2}$	$2{,}7 \times 10^{-3}$
Scopolamină·HBr	$1{,}2 \times 10^{-2}$	$3{,}6 \times 10^{-3}$

Aplicaţii analitice

Pentru determinarea mepivacainei şi, respectiv, bupivacainei, atît din substanţe pure sau impurificate rezultate din procesul de sinteză, cît şi din soluţii injectabile, s-a utilizat metoda adiţiei-standard:

$$C_x = (C_s \times V_s/V_x)\ (10^{\Delta E/S} - 1)^{-1} \qquad (3)$$

În toate cazurile, concentraţia-standard $C_s = 10^{-2}$M, volumul de soluţie standard $V_s = 1$ sau 2 ml, iar volumul iniţial al soluţiei de măsură $V_x = 25{,}0$ ml. În vederea evaluării cu o cît mai bună precizie a concentraţiilor necunoscute C_x ale soluţiilor de analizat, pantele funcţiilor electrodice s-au verificat de fiecare dată înaintea unui set de măsurători.

Rezultatele determinărilor mepivacainei ·HCl în domeniul 1,41—5,64 mg, cît şi ale bupivacainei ·HCl în domeniul 0,81—8,10 mg au arătat o bună precizie în ambele cazuri ($s = 2{,}40\%$ pentru $n = 10$ în cazul mepivacainei şi $s = 2{,}15\%$ pentru $n = 14$ în cazul bupivacainei).

Soluţiile injectabile de mepivacaină şi bupivacaină testate prin metoda propusă s-au dovedit adecvate pentru măsurarea conţinutului procentual în substanţă activă (tabelul 2). Metoda este simplă şi rapidă, putînd fi extinsă la determinarea acestor medicamente şi în alte preparate farmaceutice.

Tabelul 2

DETERMINAREA MEPIVACAINEI ·HCl ŞI BUPIVACAINEI ·HCl ÎN SOLUŢII INJECTABILE CU ELECTROZI MEMBRANĂ PRIN METODA ADIŢIEI-STANDARD

Produs	Compoziţie	Găsit	
		mg/ml	% din val. nominală
SCANDICAIN® 2% 5 ml fiole (20 mg/ml) M. Woelm Eschwege	Mepivacaină·HCl (20 mg) H_2O dist. 1 ml	19,70	98,50
MARCAINE® 0,5% 20 ml fiole (5 mg/ml)	Bupivacaină·HCl (5 mg) NaCl 8 mg Hidroxibenzoat de metil 0,8 mg Hidroxibenzoat de propil 0,2 mg H_2O dist 1 ml	4,98	99,60

Bibliografie

1. FREISER, H., Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry", Plenum Press, New York, 1978.
2. COŞOFREŢ, V. V.,,Membrane Electrodes in Drug-Substances Analysis", Pergamon Press, London, New York, 1982.
3. COŞOFREŢ, V. V., Ion-Select. Electrode Rev., **2**, 1980, p. 159.
4. IONESCU, M. S. şi COŞOFREŢ, V. V., Rev. Chim. (Bucureşti), **31**, 1980, p. 1005.
5. IONESCU, M. S. şi COŞOFREŢ, V. V., Rev. Chim. (Bucureşti), **31**, 1980, p. 1088.
6. COŞOFREŢ, V. V. şi BUCK, R. P., Ion-Select. Electrode Rev., **6**, 1984, p. 59.
7. COŞOFREŢ, V. V. şi BUCK, R. P., J. Pharm. Biomed. Anal., **3**, 1985, p. 123.
8. IONESCU, M. S., ABRUTIS, A. A., RĂDULESCU, N., BAIULESCU, G. E. şi COŞOFREŢ, V. V., Analyst, **110**, 1985, p. 929.
9. COŞOFREŢ, V. V. şi BUCK, R. P., Anal. Chim. Acta, **162**, 1984, p. 357.

Intrat în redacţie: 11.VII.1986

brevet

PROCEDEU ŞI INSTALAŢIE DE PURIFICARE A TRIMETILOLPROPANULUI

Brevet R.S.R. nr. 88444

Prin procedeul de purificare conform invenţiei, soluţia concentrată de trimetilolpropan se supune unei prime evaporări la presiunea de 2,67—10,57 mbar, produsul evaporat fiind supus unei noi evaporări la presiunea de 6,67—13,33 mbar. Produsul de blaz de la a doua evaporare, conţinînd trimetilolpropan, se supune celei de-a treia evaporări, la presiunea de 2,67—10,67 mbar, iar produsele secundare grele din prima treaptă de evaporare se supun separat unei evaporări peliculare prin antrenare cu vapori.

Instalaţia pentru realizarea procedeului este constituită dintr-un evaporator pelicular rotativ, legat prin cădere liberă de un rectificator pelicular, prevăzut cu un condensator cu reflux, care la rîndul său este legat de un evaporator pelicular rotativ, prevăzut cu o conductă de recirculare, în primul evaporator, a produselor de blaz. Primul evaporator este legat la partea inferioară printr-o conductă de un ultim evaporator, prin antrenare cu vapori de apă.

Procedeul conform invenţiei prezintă avantajul obţinerii unui produs de puritate avansată într-o instalaţie în care se realizează un grad de recuperare de aproximativ 94% trimetilolpropan.

Dosar nr. 112845
Data înregistrării: 14.12.83
Data publicării: 30.09.85
Int. Cl.[3]: C07C31/10

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice, Bucureşti
Titular: Combinatul Chimic Rîmnicu-Vîlcea

CĂLIN ANGHEL
VIOLETA ANGHEL
GHEORGHE PASAT

Evaluarea diferențiată a coroziunii. Implicații în proiectarea utilajelor

C.Z.: 620.193

Prezentul studiu analizează implicațiile evaluării diferențiate a coroziunii pe zone de lucru al utilajelor, pentru proiectarea și execuția acestora. În prima parte, prin determinări experimentale în condiții concrete de proces, se pun în evidență zonele afectate de coroziune și valorile concrete ale vitezei de coroziune V_c exprimate prin indicele de penetrație. În ultima parte a studiului, se prelucrează determinările experimentale cu scoaterea în evidență a efectului favorabil al acestei evaluări, în primul rînd prin reducerea cantității de metal încorporată în utilaj, respectiv, a celei de înlocuire la diversele reparații, iar, în mod global, prin modificarea nivelului tehnic absolut al utilajelor.

The implications of the differential evaluation of the corrosion on the facility operating areas are analysed for the design and construction of the facilities. By experimental studies under processing conditions the corroding rate V_c expressed by the penetration index is emphasized. Then, the experimental results are studied pointing out the good effect of the evaluation, firstly by reducing the metal amount in the facility and secondly, by modifiying the technical level of the facility.

Анализируется значение дифференцированной оценки коррозии по зонам работы оборудования для его проектирования и конструкции. В первой части, с помощью экспериментальных измерений и в конкретных условиях работы определяются зоны коррозии и конкретные величины скорости коррозии V_c, выражаемые показателем глубины проникновения. В последней части работы обрабатываются экспериментальные данные и определяется положительный эффект этой оценки, прежде всего сокращение количества металла, необходимого как для конструкции, так и для ремонта, а также повышение технического уровня оборудования.

Coroziunea în sens larg, este un proces destructiv al materialelor sub acțiunea diverșilor agenți agresivi, consecințele ei sînt atît economice cît și sociale. Pierderile anuale datorate coroziunii sînt apreciabile, în primul rînd, sub aspectul lor global, iar în al doilea rînd, prin pagubele cauzate de oprirea instalațiilor pentru remedieri. În acest sens, este sugestiv faptul că, aproximativ 30% din consumurile de metal, necesare reparațiilor și întreținerilor din industria chimică, sînt destinate înlocuirii elementelor deteriorate prin coroziune [1]. Utilizarea metodelor de protecție anticorosivă adecvate fiecărei situații duce la atenuarea sensibilă a pierderilor pe această cale.

În acest studiu se va analiza o modalitate de apreciere a procesului de coroziune, încă din faza de proiectare a utilajelor, prin intermediul adaosului de coroziune. În general, adaosul de coroziune se prevede ca valoare unică pentru întregul utilaj, în funcție de viteza de coroziune a mediului [2, 3], prin dependența $c_c = v_c\,[\text{mm/an}] \times T\,[\text{ani}]$ sau ca adaos tipizat, în conformitate cu clasele de rezistență a materialelor față de agresivitatea mediilor [4]. Lucrîndu-se aproape în exclusivitate cu adaos de coroziune unic pentru întregul utilaj, în multe situații se recurge la o alegere acoperitoare a adaosului de coroziune; situații care conduc la un consum suplimentar de material și energie, nejustificate de condițiile concrete de agresivitate a mediului. În sensul evitării acestor neajunsuri, s-au semnalat preocupări pentru aprecierea diferențiată a agresivității mediului asupra diferitelor zone ale utilajelor [4], avînd drept scop reducerea adaosului de coroziune la valori strict necesare, diferențiate pe zone ale utilajului. Ca efecte directe ale acestei măsuri sînt de semnalat: masa metalului încorporat în adaosul de coroziune scade, deci se reduce greutatea utilajului; se reduc echipamentele de manipulare, fundațiile și prețul utilajului. În acest studiu se va dezvolta orientarea

Ing. CĂLIN ANGHEL, Universitatea din Cluj-Napoca. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Ing. VIOLETA ANGHEL, Combinatul de Produse Sodice Ocna-Mureș.
Dr. Ing. GHEORGHE PASAT, Institutul Politehnic – București. Facultatea de Mecanică.

prezentată [4] prin analiza unui utilaj concret, consecințele fiind exprimate calitativ.

Compararea rezultatelor obținute prin luarea în considerare a coroziunii diferențiate pe zone, se realizează prin analiza nivelului tehnic absolut al variantelor [5].

Partea experimentală

S-a luat în studiu un vas de reacție dintr-o instalație de fabricare a acidului propionic (CH_3-CH_2-COOH), vas de reacție, ce lucrează în condiții specifice de coroziune în faza de sinteză. Condițiile procesului sînt redate în tabelul 1.

Tabelul 1

Caracteristici de proces	Valoare numerică
Capacitate vas de reacție, m^3	5
Puterea instalată, kW	5,5
Temperatura, °C	95–230
Presiunea, bar	18
Amestecul de reacție	acid propionic (CH_3-CH_2-COOH) apă; iodură de etil (C_2H_5I); propionat de etil ($CH_3-CH_2-COO-CH_2-CH_3$)

În literatură nu există recomandări stricte pentru stabilirea materialului de execuție a vasului de reacție; totuși, pe baza recomandărilor generale [6, 7], s-a convenit ca fiind utilizabil oțelul X10CrNiMoTi18·10-W14.573, care se încadrează în grupa a III-a de utilizare [4, 8], cu o viteză de coroziune, exprimată prin indicele de penetrație, $v_c = 0{,}01-0{,}1$ mm/an. Din calculele de rezistență efectuate pe baza recomandărilor [3], neglijînd efectul solicitărilor locale, s-a ajuns la valorile de proiectare exprimate în tabelul 2. De menționat faptul că vasul de reacție analizat este un vas tip cu amestecare, avînd capace elipsoidale și corp cilindric.

Tabelul 2

Caracteristici	Valoare numerică
Gradul de umplere	$c_u = 0{,}7$
Grosimea de proiectare, mm	$s_p = 16$, calculată conform [3]
Diametrul interior, mm	$D = 1\,400$
Adaosul de coroziune, mm	$c_c = v_c \times T = 0{,}0773 \times 10 = 0{,}773$
Înălțimea zonei cilindrice, mm	$H_c = 2\,661$
Înălțimea lichidului în zona cilindrică a vasului, mm	$H_{LC} = 1\,980$

Viteza de coroziune, exprimată prin indice de penetrație v_c, utilizată la evaluarea adaosului de coroziune s-a stabilit experimental la valoarea $v_c = 0{,}0773$ mm/an, în condiții apropiate de cele ale fazei de sinteză: $t = 95°C$; timpul de staționare, $\tau = 3$ h, amestecul de reacție fiind cel prezentat în tabelul 1. Instalația experimentală este prezentată schematic în figura 1.

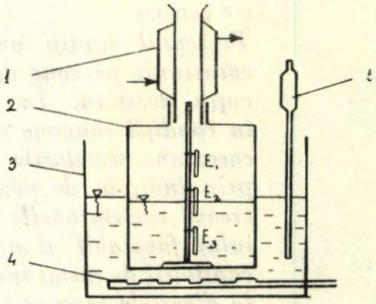


Fig. 1. Vas de reacție:

1—refrigerent; *2*—vas cu amestec corosiv; *3*—baie de ulei; *4*—rezistență electrică; 5—termometru regulator; E_1, E_2, E_3 epruvete.

S-a recurs la stabilirea experimentală a vitezei de coroziune, întrucît alegerea unei valori arbitrare în intervalul recomandat 0,01–0,1 mm/an [6, 7] presupune o eroare inițială relativ mare. Epruvetele în formă de plăci dreptunghiulare, E_1 neimersată în mediul corosiv, E_2 parțial imersată în mediul corosiv și E_3 imersată total în mediul corosiv, sînt prelevate din oțel X10CrNiMoTi18·10-W14.573 și pregătite pentru corodare, respectiv curățate chimic după corodare conform prescripțiilor [9].

Tabelul 3

Pregătirea și curățirea epruvetei		
Dimensiunile epruvetei	$L \times l \times s$, mm	A^*, cm^2
E_1	$50 \times 21 \times 2$	23,90031
E_2	$50{,}5 \times 21 \times 2$	24,13031
E_3	$50 \times 21 \times 2$	23,90031
Curățire mecanică	șlefuire cu pulbere de corindon	
Curățire chimică	soluție 20% HNO_3 cu 2% $Na_2Cr_2O_7$, la $t = 50°C$, timp de 20 min; spălare cu apă și benzen și uscare.	
Curățire chimică a produșilor de coroziune	soluție 10% HNO_3, la $t = 60°C$, spălare cu apă și uscare	

* În stabilirea ariei A, pentru epruvete, s-a luat în considerație orificiul ø = 2 de prindere a epruvetelor.

Corodarea epruvetelor s-a desfăşurat timp de trei ore, în condiţiile menţionate, pe trei seturi de probe identice dispuse în vase cu capacitate de 5 l, fiecare conţinînd 3 l soluţie corosivă. Media rezultatelor testelor pentru cele trei poziţii de imersare este dată în tabelul 4.

Tabelul 4

Epruveta	Masa iniţială, g	Masa finală, g	Pierdere Δm, g	Indice gravimetric $m_c = \frac{\Delta m}{A}$, $g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$	Viteza de coroziune $V_c = 8760 m_c \rho^{-1}$, mm/an
E_1	15,4933	15,4932	0,0001	0,01394	0,01545
E_2	15,7155	15,7153	0,0002	0,02762	0,03063
E_3	15,7652	15,7647	0,0005	0,06973	0,07732

Obs. Densitatea materialului $\rho = 7{,}9$ g/cm³, conform [8].

Comparînd valorile obţinute pentru viteza de coroziune în cele trei poziţii de imersare, se poate trage concluzia că epruvetele imersate total, E_3, sînt atacate cel mai puternic, respectiv considerînd valoarea de corodare a acestora, $v_{c3} = 0{,}07732$ mm/an, ca valoare de referinţă de 100%, vitezele de coroziune pentru epruvetele imersate parţial, E_2, reprezintă doar 40% (39,6%) din valoarea v_{c3}, iar pentru epruvetele neimersate E_1 reprezintă doar 20% din valoarea v_{c3}. Din comportarea epruvetelor rezultă o corodare inegală a acestora, deci, utilizarea unui adaos de coroziune constant, pentru toate zonele utilajului, nu este justificată din punctul de vedere al agresivităţii mediului, fapt confirmat de prelucrarea datelor experimentale.

Prelucrarea datelor experimentale

Prelucrarea şi analiza datelor experimentale s-a desfăşurat în limita următoarelor ipoteze simplificatoare: se vor lua în consideraţie doar elementele constructive principale ale vasului de reacţie, corp cilindric şi capace, neglijîndu-se diversele amenajări interioare şi exterioare; se consideră doar acţiunea corosivă a mediului de reacţie, neglijîndu-se abraziunea; se consideră un calcul de dimensionare simplificat, presupunîndu-se corpul vasului de reacţie solicitat doar la presiune interioară şi neglijîndu-se efectul solicitărilor locale [3]; se adoptă criteriul volumului minim de material înglobat în învelişul vasului; se presupune grosimea corpului cilindric al vasului de reacţie aproximativ egală cu cea a capacului şi fundului; se neglijază tehnologia de fabricaţie a vasului de reacţie.

Este cunoscut faptul că valorile caracteristicilor tehnice ale utilajului influenţează cu o pondere bine stabilită cheltuielile de exploatare a acestuia [5], deci, implicit, cu aceeaşi pondere, şi nivelul tehnic. Considerînd utilajul analizat un utilaj hibrid energetic — de lucru, se propune, în conformitate cu metodologia prezentată în lucrarea [5], ca funcţie a cheltuielilor de exploatare dependentă de caracteristicile tehnice, expresia:

$$C_{ER} = \frac{P K_p c_e}{\eta_m W T h} + \frac{g_s C_{ID} K}{T h} + \frac{C_{RM}}{W h} + \frac{\varepsilon_n G C_{ID} K}{W h} \qquad (1)$$

Expresia (1) se va prelucra în două variante: varianta 0, cînd se consideră o coroziune uniformă pentru întregul utilaj şi varianta I, cînd se consideră o coroziune diferenţiată pe zonele constructive ale utilajului. Pentru cea de a doua variantă, utilizînd determinările experimentale de coroziune, s-a stabilit că zonele vasului de reacţie afectate în mod diferenţiat de coroziune sînt cele prezentate în tabelul 5.

Tabelul 5

Zona afectată de coroziune	Valori, mm	Viteză de coroziune asociată, V_c, mm/an
L_1 — total imersată ($L_1 \leqslant HLC$)	1 881	0,07732
L_2 — parţial imersată, deci contact cu lichid, picături, vapori	260	0,03063
L_3 — neimersată, deci, contact cu picături şi vapori	520	0,01545
$\sum_1^3 L_i = H_c$	2 661	—
Capac elipsoidal — neimersat	—	0,01545
Fund elipsoidal — total imersat	—	0,07732

Grosimea de proiectare a zonelor afectate de coroziune în cele două variante este determinată conform relaţiilor [3]:

$$s_p = s_0 + C \qquad (2)$$

$$C = c_c + c_2 + c_r \qquad (3)$$

Tabelul 6

Zona afectată	Varianta 0 mm	Varianta I, mm	Observaţii
L ($j = 1$)	$s_p = 16$ $c_c = 0{,}773$ $c_2 = 0{,}8$	$s_{p1} = 16$ $c_c = 0{,}773$	—
L ($j = 2$)		$s_{p2} = 14$ $c_c = 0{,}306$	—
L ($j = 3$)		$s_{p3} = 14$ $c_c = 0{,}139$	tipizarea laminatelor elimină efectul aprecierii diferenţiate a coroziunii pentru aceste elemente
Capac elipsoidal		$s_1 = 14$ $c_c = 0{,}139$	
Fund elipsoidal		$s_2 = 16$ $c_c = 0{,}773$	—

Grosimea de rezistenţă a corpului vasului, $s_0 = 12{,}844$ mm, în condiţiile determinării ei [3], este constantă pentru tot corpul vasului de reacţie.

Calculul masei pentru corpul vasului de reacție, definită ca masă redusă a învelișului, se realizează prin adaptarea și prelucrarea recomandărilor din lucrarea [10], folosind relația:

$$G = \rho \left\{ \pi \sum_{1}^{3} (D + s_{pj})\, s_{pj}\, L_j + \frac{2}{3}\pi \cdot \right.$$
$$\cdot \left[(kD^2 + D^2/4)(s_1 + s_2) + D(1 + k)\left(s_1^2 + s_2^2\right) + \right.$$
$$\left. \left. + \left(s_1^3 + s_2^3\right) \right] \right\} \quad (4)$$

Rezultatele prelucrărilor pentru cele două variante sînt redate în tabelul 7, obținut prin înlocuirea valorilor din tabelele 5 și 6 în relația (4).

Tabelul 7

Mărimea	Varianta 0	Varianta I
G, kg	2030,087	1934,783
ΔG, kg	93,304	

Costul redus al utilajului se va determina prin corelarea pe baza caracteristicilor tehnico-productive [5], pentru a se putea compara eficient cele două variante ale utilajului analizat, fără influența amenajărilor și dotărilor anexe ale utilajului, respectiv a tehnologiei și regiei de execuție. Se presupun următoarele caracteristici de corelare: putere instalată P (kW), volumul total al vasului de reacție W (mc), respectiv greutatea învelișului vasului de reacție calculată, pe baza relației (4), ca greutate redusă $G(t)$. Pentru raportare se consideră trei utilaje similare cu caracteristicile, la nivelul anului 1977, prezentate în tabelul 8.

Tabelul 8

Caracteristici	Utilajul		
	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
Putere instalată, P, kW	4	5,5	7
Volum total, W, m³	4	5	6,3
Greutate redusă înveliș, G, t	1,930	2,300	2,760
Preț de cost redus, P_c, mii lei	163	268,2	418

Prețul de cost redus se poate exprima printr-o relație de forma:

$$Q = aP^{X_1}W^{X_2}G^{X_3}, \text{ mii lei} \quad (5)$$

Aplicînd metoda de rezolvare recomandată în lucrarea [5], prin folosirea datelor din tabelul 8, expresia (5) se particularizează la forma:

$$Q = 10{,}35\, P^{-1{,}458}W^{2{,}889}G^{1{,}208}, \text{ mii lei,} \quad (6)$$

utilizabilă în condiții relativ bune, pentru analize comparative, deoarece eroarea se încadrează sub 3%. Comparînd parametrii, pentru cele două variante ale utilajului analizat, vor rezulta prețurile de cost reduse, prezentate în tabelul 9.

Tabelul 9

Parametrul	Varianta 0	Varianta I
Putere instalată, P, kW	5,5	5,5
Volum total utilaj, W, m³	5	5
Greutate redusă înveliș, G, t	2,03	1,934
Preț de cost redus, Q, mii lei	211,968	199,919

Pentru stabilirea nivelului tehnic absolut al celor două variante de utilaj, se va trece la prelucrarea relației (1) conform metodologiei prezentate în lucrarea [5], în următoarele condiții:

— fiecărei caracteristici cu pondere în funcția (1) îi va corespunde un exponent cu o variație între 0—1, indicînd influența caracteristicii respective în structura nivelului tehnic al utilajului;

— nivelul tehnic absolut pentru vasul de reacție analizat în variantele 0, respectiv I, este determinat conform relațiilor:

$$\log H_{ta}^0 = \gamma_4 \log W_I/W_0 + \gamma_1 \log C_{RMI}/C_{RM_0} +$$
$$+ \gamma_2 \log G_I/G_0 + \gamma_3 \log P_I/P_0 + \gamma_5 \log g_{SI}/g_{S_0} +$$
$$+ \gamma_6 \log C_{IDI}/C_{ID0} + \log 1000 \quad (7)$$

$$\log H_{ta}^1 = \gamma_1 \log C_{RM_0}/C_{RMI} + \gamma_2 \log G_0/G_I +$$
$$+ \gamma_5 \log g_{S0}/g_{SI} + \gamma_6 \log C_{IDI}/C_{ID_0} + \log 1000 \quad (8)$$

Valorile intermediare ale calculelor sînt sistematizate în tabelul 10. După efectuarea înlocuirilor necesare și prelucrarea relațiilor (7) și (8), rezultă pentru nivelul tehnic absolut valorile: $H_{ta}^0 = 976{,}27732$ și, respectiv, $H_{ta}^1 = 1024{,}2736$, ceea ce indică relația de raportare $H_{ta}^1 < H_{ta}^1$.

Concluzii

— Prin considerarea coroziunii diferențiate, nivelul tehnic se modifică favorabil, concomitent cu realizarea unei economii de material atît la construcția utilajului, cît și la diversele reparații de întreținere (tabelul 9).

— Întrucît pentru cele două variante considerate suma ponderilor caracteristicilor este aproximativ unitară, $\sum\gamma^0 = 1{,}0086$, respectiv, $\sum\gamma^I = 1{,}0079$, deci se respectă condiția de normare $\sum\gamma = 1$, se poate afirma că funcția cheltuielilor de exploatare reduse oferă o bază certă de apreciere exactă a ponderilor cu care fiecare caracteristică tehnico-economică contribuie la nivelul tehnic al utilajului.

Tabelul 10

„i"	Caracteristici tehnico-economice	Caracteristici îmbunătățite 1%		Funcția îmbunătățită totală C'_{ER}		$\Delta C_{ER} = C_{ER} - C'_{ER}$		Funcția îmbunătățită parțial C^i_{ER}		$\Delta C^i_{ER} = C_{ER} - C^i_{ER}$		$\gamma_i = \frac{\Delta C^i_{ER}}{\Delta C_{ER}}$	
		Varianta 0	Varianta 1	Varianta 1	Varianta 1	Varianta 0	Varianta 1	Varianta 0	Varianta 1	Varianta 0	Varianta 1	Varianta 0	Varianta 1
1	Cheltuieli medii cu reparațiile C_{RM} [lei]	37 772,46	35 625,15	2,809941	2,649943	2,880399 2 − 2,809941 = 0,0704582	2,716340 2 − 2,649943 = 0,0663972	2,8705648	2,7071133	0,0098344	0,0092269	0,1395774	0,1389652
2	Greutate redusă înveliș, G, kg	2009,786	1915,435					2,8668131	2,7035285	0,135861	0,0128117	0,1928249	0,1929554
3	Putere instalată, P, kW	5,445	5,445					2,88039914	2,71634024	0,00000006	0,00000005	0,00000085	0,00000075
4	Volum total utilaj, W, m³	5,05	5,05					2,8572101	2,6945197	0,0231891	0,0218205	0,3291185	0,3286358
5	Cost specific al utilajului, C_{ID}, lei/kg	103,356	102,267					2,8749648	2,7112155	0,0054344	0,051247	0,0771294	0,0771824
6	Masă specifică redusă, g_s k,g/m³	401,9572	383,087					2,8613787	2,6984038	0,0190205	0,0179364	0,2699543	0,2701379

— Deoarece masa redusă a învelișului reprezintă aproximativ 19,2% din structura nivelului tehnic, micșorarea ei prin aprecierea diferențiată a adaosului de coroziune constituie o posibilitate relativ însemnată de ridicare a nivelului tehnic.

— Eficiența metodei prezentate crește odată cu complexitatea și dimensiunile utilajelor analizate, întrucît și economiile de metal pentru execuție cresc, deci ponderea masei reduse în structura nivelului tehnic crește.

— Pentru ca analiza efectuată să conducă la rezultate certe se impune stabilirea cît mai exactă a zonelor de coroziune diferențiată și a întinderilor, recurgîndu-se în situații justificate la studiul fenomenului pe modele simile.

— Prin lărgirea bazei de date statistice și de caracteristici tehnico-economice, se pot stabili relații de calcul cît mai exacte pe tipuri de utilaje sau pe grupe de tipodimensiuni, oferind proiectanților posibilitatea elaborării de soluții cît mai raționale.

Alte notații utilizate

k — coeficient de formă a capacelor și fundurilor — pentru cele elipsoidale tipizate cu rația 2:1, $k = 0,25$

j — număr de tronsoane cilindrice cu grosimi de proiectare și execuție diferite — în cazul analizat, $j = 3$

K — grad de complexitate a utilajului

C_I — costul specific al utilajului; pentru gradul I de complexitate aproximația $KC_I = C_{ID}$ nu introduce erori mari, întrucît variantele O și I au același grad de complexitate

K_p — coeficientul folosirii puterii, definit ca $P_{\text{utilă}}/P_{\text{instalată}}$, în cazul de față $K_p = 0,66$

c, lei/kWh — în cazul de față 0,51;

T, ani — durată de utilizare; în cazul de față 10 ani,

C_{ID}, lei/kg — indicator redus de masă definit ca $C_{ID} = Qi/Gi$

g_s, kg/m³ — masă specifică redusă definită ca $g = Gi/Wi$

q, lei/kg — preț unitar material; în cazul de față 47,736 —

ε_0, % — rata eficienței; în cazul de față 0,25

$\eta_m = 0,95$ — randamentul transmisiei

C_{RM}, lei — cheltuieli medii cu reparațiile, aproximat conform relației cheltuielilor între reparațiile din primul și ultimul ciclu $C_{RM} = 0,5\ (\%\ R_{t_1} + \%\ R_K)\ Q_i = 18\%\ Q_i$

h, ore — ore de funcționare pe an, în cazul de față 7800.

Bibliografie

1. BERGHIANU, M. Rev. Ec. 26, 1976, p. 3.
2. *** „Prescripții tehnice pentru proiectarea, execuția, instalarea, exploatarea, repararea și verificarea recipientelor metalice stabile sub presiune" C4-79. (Colecția ISCIR), p. 80.
3. BĂNESCU, A., și RADULIAN, D., „Sistematizarea calculelor aparatelor în industria chimică", Ed. Tehnică, București, 1977, p. 176.
4. WALACE, A. E. și WEBB, W. P., Chem. Eng., **88**, nr. 17, 1981, p. 123.
5. STĂNCIOIU, I., „Eficiența economică a asimilării de utilaje noi", Ed. Tehnică, București, 1974, p. 32.
6. TIMARU, F. și DUMITRESCU, E., „Îndrumător practic pentru protecția anticorosivă", Ed. Tehnică, București, 1966, p. 16.
7. RĂDULESCU, F. A. „Construcția, montajul, întreținerea și repararea armăturilor industriale", Ed. Tehnică, București, 1974, p. 120.
8. TRUȘCULESCU, M. și IEREMIA, A. „Oțeluri inoxidabile și refractare," Ed. Facla, Timișoara, 1983, p. 253.
9. CONSTANTINESCU, A. „Detectarea și măsurarea coroziunii", Ed, Tehnică, București, 1976, p. 24.
10. POPA, A. și TEODORESCU, S., Rev. Chim. (București) 30, nr. 5, 1979, p. 480.

Intrat în redacție: 2. VIII. 1985

scurte comunicări

ELENA CADIȘ, ANA VIORICA GHEORGHE, LUDOVIC FEY

O nouă metodă de clorurare a alcoolului *n*-hexilic

Pentru obținerea clorurii de *n*-hexil sau 1-clorhexanului, în literatura de specialitate sînt indicate mai multe metode de sinteză:

1. Clorurarea alcoolului *n*-hexilic într-o mare varietate de solvenți, cu agenți de clorurare diverși [1, 2, 3], la temperaturi cuprinse între 150—175°C, cu randamente variind între 35,4—95%.

2. Prin tratarea clorurii de butil cu etilenă în prezența clorurii de aluminiu la temperatura de —30°C, se obține un randament de 60% clorura de hexil [4].

3. Prin încălzirea unui amestec de ester hexilic al acidului *p*-toluensulfonic, clorură de litiu și dietilenglicol la 135—145°C, se formează clorura de *n*-hexil cu randament de 92% [5].

4. Clorurarea fotochimică a hexenului [6] sau prin trecerea lui peste catalizator la temperaturi ridicate [7].

Pe baza unei analize critice a datelor din literatură, s-a ajuns la concluzia că nici una din metodele expuse nu prezintă interes practic, nu are perspective de aplicare industrială, fie din cauza unor materii prime greu accesibile, fie datorită unor dificultăți de ordin tehnologic.

În vederea punerii la punct a unui procedeu de sinteză a clorurii de *n*-hexil, cu randament optim și grad înalt de puritate, aplicabil industrial, s-a încercat la început clorurarea alcoolului *n*-hexilic în prezența catalizatorilor cu clorură de tionil și acid clorhidric concentrat.

Partea experimentală

Obținerea clorurii de n-hexil. La 28,5 ml (0,375 moli) DMF răcită la 0°C se picură sub agitare 54,2 ml (0,33 moli) clorură de tionil în 30 min., menținînd temperatura între 0—5°C. Se adaugă apoi 30,6 (0,1 moli) alcool *n*-hexilic, în așa fel ca temperatura să nu depășească 18°C. După o perfectare de 30 min la temperatura camerei, masa de reacție se încălzește treptat și se menține la 100—105°C, timp de 1 h. Se adaugă după răcire 300 ml apă și se agită 1/2 h, apoi se extrage clorura formată cu diclormetan. Soluția diclormetanică se spală cu apă, acid sulfuric concentrat, apă, soluție de bicarbonat de sodiu saturată și iar cu apă, pînă la *p*H neutru. Se usucă pe clorură de calciu și se distilă fracționat. Clorura de *n*-hexil distilă la 132—136°C, la presiune atmosferică. Randamentul este de 75—80%. Clorura de *n*-hexil distilată este cromatografic unitară.

În urma acestor încercări (tabelul 1 și 2), au rezultat următoarele:

a. Utilizarea clorurii de tionil ca agent de clorurare în absența catalizatorilor nu duce la obținerea clorurii de *n*-hexil; însă în prezența dimetilformamidei, se obține o substanță cu un conținut de 26% clorură de *n*-hexil.

b. Clorurarea cu acid clorhidric concentrat a decurs cel mai bine în prezența catalizatorului de clorură de zinc, însă substanța finală conține o impuritate datorată zincului, ce nu poate fi îndepărtată nici prin purificări repetate.

Deoarece utilizarea acestor agenți de clorurare pentru sinteza clorurii de hexil nu a dat rezultatele scontate, s-a încercat clorurarea cu reactivul Vilsmeyer.

Reactivul Vilsmeyer, complexul cu următoarea structură chimică /Me_2N = CHX^+ X^- (X = Cl, Br), folosit la început numai la formilări [8], a dat rezultate bune în reacția de înlocuire a hidroxidului cu halogen [9].

În articolul menționat, metoda s-a folosit pentru obținerea unor halogenuri de alchil, dintre care însă lipsește clorura de *n*-hexil.

Față de metoda aplicată la alte clorurări în această lucrare s-au făcut o serie de modificări. S-a adăugat clorura de tionil la dimetilformamida răcită, iar la acest amestec răcit în continuare s-a picurat alcoolul *n*-hexilic. S-a modificat raportul dintre reactanți, temperatura la care se desfășoară reacția, timpul și solventul în care s-a extras produsul de reacție. Rezultatele sînt cuprinse în tabelul 3.

Analizînd datele obținute, se observă că, la un raport molar clorură de tionil: alcool *n*-hexilic: DMF de 1,1 : 1 : 1,25, timpul necesar reacției de clorurare este de 1 h, iar temperatura de reacție de 105°C. În aceste condiții, randamentul în clorură de *n*-hexil atinge 82% (tabelul 3, experiența 7). Solventul cel mai indicat pentru extracția clorurii de *n*-hexil din

Tabelul 1

Nr. crt.	Alcool *n*-hexilic, mol	Clorură de tionil, mol	Catalizator, mol	Timp, h	Solvent	Puritate, %	Randament, %
1	0,08	0,32	—	3	—	5	1
2	0,08	0,16	—	4	benzen	2	1
3	0,08	0,16	DMF	4	benzen	26	10

Tabelul 2

Nr. crt.	Alcool *n*-hexilic, mol	Acid clorhidric concentrat, mol	Catalizator	Timp h	Puritate, %	Randament %
1	0,1	0,55	HBr	7	54	35,2
2	0,1	0,55	HBr	8	76	37,1
3	0,1	0,2	$ZnCl_2$	5	87	67,5
4	0,1	0,2	$ZnCl_2$	6	85	68,3

Tabelul 3

Nr. crt.	Raport, molar $SOCL_2$: alcool *n*-hexilic: DMF	Timp h	Solvent de extracție	Temperatură, °C	Puritate, %	Randament, %
1	1,1 : 1 : 5,6	1	benzen	85—87	85,5	32,5
2	1,1 : 1 : 5,6	2	benzen	85—87	89,1	33,4
3	1,16 : 1 : 5,6	2	benzen	85—87	43,0	20,0
4	1,1 : 1 : 5,6	2	CH_2Cl_2	85—87	99,5	65,6
5	1,1 : 1 : 1,9	2	CH_2Cl_2	85—87	99,8	65,4
6	1,1 : 1 : 1,4	1	CH_2Cl_2	105	100,0	74,0
7	1,1 : 1 : 1,25	1	CH_2Cl_2	105	100,0	81,8
8	1,1 : 1 : 1,05	1	CH_2Cl_2	105	100,0	70,9

Chim. ELENA CADIȘ, chim. ANA VIORICA GHEORGHE și dr. chim. LUDOVIC FEY, Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutic—Cluj-Napoca.

soluția apoasă este diclormetanul, deoarece benzenul antrenează o cantitate însemnată de clorură de *n*-hexil, motiv pentru care randamentele sînt mici.

În concluzie, în această lucrare se prezintă o nouă metodă de clorurare a alcoolului *n*-hexilic. Este o metodă ușor de industrializat, care nu necesită aparatură specială și care folosește materii prime accesibile. Ea a fost brevetată [10]. Clorura de *n*-hexil este un intermediar prețios în sinteza de medicamente.

Bibliografie

1. DRAHOWZAL, F. și KLAMANN, D., Mh. Chem. **82**, 460—469; S. B. österr Akad. wiss, math.-naturwiss. KL. Abt. IIb 160, 460—469, 1951; Chem. Zentr. 1955, p. 8133.
2. TABUSHI, J., și YOSHIDA Z. Tetrahedron, 1973, 29 (1), 824; C.A., **78**, 1973, 110679 w.
3. WILEY, G. A., HERSHKOWITZ R. L., și REIN. B. N., J. Am. Chem. Soc. 1964, **86**, p.964.
4. MECHTIJEW, D., BRSHESIITZKAJA, L. M. și SSADYCHOWA F. N., Erdöl Gas 5, nr. 6, 61—66, 1962; Chem. Zentr.; 1963, p. 17659.
5. BERGMANN, E. D. și SHAHAK, I., Bul. Res. Council Israel, sect. A, **10**, 91—99, 1961; Chem. Zentr. 1965, **23**, p. 0904.
6. NEKROSOVA, V. A., C. A., 1959, **52**, 9942c.
7. * * * Brevet Franța nr. 1348262, 1963; Chem. Zentr., 1968, **2**, 2341.
8. HAZEBROUCQ, G., Ann. Pharm. 1966, **29**, p. 793.
9. HEPBURN, D. R. și HUDSON, H. R., Chem. Ind. (London), 1974, p. 664.
10. HERMAN, M., CADIȘ, E. și GHEORGHE, A. V. Brevet R.S.R. nr. 78967, 1982.

Intrat în redacție: 2.IX.1985

ALECSANDRU PAVEL

Asupra cedării fragile a sudurilor componentelor tubulare ale cuptoarelor petrochimice

Distrugerea (cedarea) fragilă, respectiv fisurarea, poate afecta atît metalul de bază (MB), cît și îmbinările sudate (metalul depus → MD) ale elementelor tubulare de cuptor din oțeluri austenitice. Din punctul de vedere al momentului cedării, fisurile corespunzătoare apar, de la caz la caz, fie la rece (fisurile așa-zise normale), fie la cald (fisurile termice).

Fisurile normale survin la temperatura mediului înconjurător, în condițiile sudării serpentinelor tubulare sau după finalizarea lucrărilor de sudare respective și sînt *cauzate* de apariția fazei sigma (sigmatarea sudurilor [4]), de formarea unei mari cantități de componentă „care fragilizează" a oțelului și de amplificarea tensiunilor reziduale. Spre deosebire de cele termice, fisurile normale pot avea caracter *intercristalin*.

Existența în suduri a concentratorilor de tensiuni mecanice, de forma nepătrunderilor, netopirilor și incluziunilor de zgură, sporește probabilitatea apariției fisurilor normale în componentele serpentinelor tubulare de cuptor. În plus, fisurile termice din suduri pot constitui *amorse* ale fisurilor normale, numai că, de această dată, ultimele se pot propaga în zona de influență termică (ZIT) și în MB. Se atrage atenția că, la sudarea oțelurilor austenitice specifice componentelor serpentinelor tubulare de cuptor, fisurile din ZIT (și nu cele din MD) implică cele mai mari dificultăți și riscuri.

Fisurile termice pot apărea la temperaturi ridicate, atît în MB, cît și în MD, fiind favorizate de existența sudurilor în oțelurile austenitice de toate tipurile și mărcile. Fisurile respective pot fi transversale și longitudinale (față de sudură), exterioare și interioare sau macroscopice și microscopice [1, 3]. Fisurile termice care, în mod convențional, se denumesc *distrugeri (cedări) locale în ZIT*, apar frecvent în condițiile exploatării îndelungate a serpentinelor tubulare cu componente executate din oțeluri austenitice *turnate* (centrifugal) cu granulație mare și se propagă *inelar* — la fiecare element tubular — în imediata vecinătate a sudurii cap la cap transversale. Deocamdată, cauzele și semnificația fizică ale acestui gen de fisurare s-au studiat nesatisfăcător, dar se știe că fisurile în discuție sînt consecința epuizării disponibilității de rezistență și plasticitate de durată a metalului elementelor tubulare la ZIT.

Prof. dr. ing. ALECSANDRU PAVEL, Institutul de Petrol și Gaze—Ploiești.

Referitor la sudarea serpentinelor tubulare de cuptor, se cunoaște sugestia consolidării oțelurilor austenitice utilizate printr-o mare cantitate (peste 0,3... 0,4%) de *fază de borură*. În această alternativă, sudurile obținute au structură bifazică, distingîndu-se prin rezistență intergranulară ridicată și fiind foarte stabile din punctul de vedere al fisurării termice în ZIT. La temperatura înconjurătoare, însă, reziliența oțelurilor bifazice respective este mediocră.

În funcție de conținutul său în Si, structura bifazică a sudurilor austenito-feritice poate fi susceptibilă sau insusceptibilă la formarea de fisuri. Dacă conținutul de Si în MB se mărește, prin utilizarea de MB sau de metal de adaos (MA → sîrmă) cu o concentrație mai mare în elementul dat (Si), sau prin folosirea de învelișuri de electrozi aliate suplimentar cu Si sau cu ferosiliciu, atunci efectul favorabil este asigurat. Dacă, însă, sporirea cantității de Si în MD se materializează prin trecerea sa din fondant (flux) sau din învelișul (care conține SiO_2) de electrod, atunci în sudură pot apărea fisuri termice. Fenomenul se explică prin aceea că, de regulă, Si se reduce (chimic) pe seama oxidării Cr din baia de sudură, ceea ce se resimte prin sporirea susceptibilității la fisurare (ca efect al diminuării conținutului de Cr în MD). În plus, procesul reducerii Si este însoțit de creșterea concentrației în MD de oxizi de siliciu (SiO și SiO_2), ceea ce, de asemenea, afectează sensibil structura oțelului.

Prezintă interes mecanismul acțiunii comune a Si și C. Experimental, s-a stabilit că, în condițiile sudării *automate* a oțelurilor Cr/Ni de tip 25/20 și ale sudării *manuale* a oțelurilor de tip 15/35, acționînd independent, Si și C provoacă fisurarea termică. Dacă, însă, se sporește — simultan — ponderea ambelor elemente (Si și C), astfel încît raportul concentrațiilor lor rămîne aproximativ același, atunci riscul fisurării termice se elimină. Bunăoară, dacă MD conține 0,08—0,10% C, atunci sudura va fisura termic pentru oricare conținut minim de Si. Cînd MD conține 0,40—0,60% Si, eliminarea riscului de fisurare termică se obține prin creșterea conținutului de C pînă la 0,25%. Graficul corelării cantităților de C și Si în MD, respectiv al influenței sale asupra riscului de fisurare termică a sudurilor, în condițiile sudării *automate* a oțelurilor Cr/Ni de tip 25/20, este dat în figura 1. Parks consideră că, în sudurile pur austenitice, fisurile termice nu apar dacă ($\%Si/\%C$) ≤ 5,00 [2]. Așadar, cu cît C este mai mare, pentru Si dat, cu atît probabilitatea de fisurare termică este mai mică.

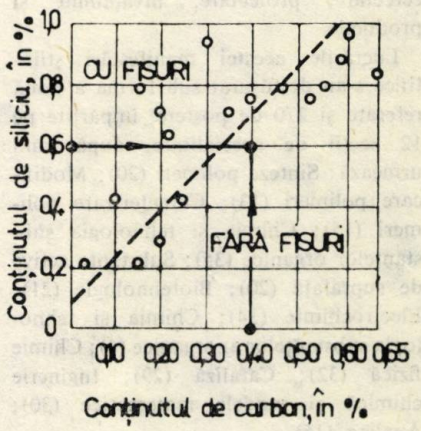


Fig. 1. Corelarea cantităților de carbon și siliciu în MD, respectiv al influenței sale asupra riscului de fisurare a sudurilnr, în condițile sudării automate a serpentinelor tubulare de cuptor executate din oțel Cr/Ni de tip 25/20 [1].

La sudurile monofazice și bifazice, fisurarea termică apare, de asemenea, pentru oricare conținut de sulf $P \geqslant 0{,}047\%$.

Practic, *preîntîmpinarea* formării de fisuri termice se asigură prin: 1) îmbunătățirea purității și, deci, a calității metalului de bază, care se sudează, al componentelor serpentinelor tubulare de cuptor; 2) utilizarea unor sîrme de sudare cu puritate ridicată, din punctul de vedere al elementelor nocive și al unor învelișuri de electrozi cu conținut limitat sever de Si, P și alte impurități nedorite; 3) respectarea riguroasă a regimului tehnologic corespunzător procesului de sudare; 4) adoptarea și/sau respectarea anumitor modalități mecano-tehnologice privind diminuarea concentrării de eforturi unitare în suduri.

Bibliografie

1. ENTUS, N. R. „Trubciatie peci". Moskva, Himia, 1977.
2. PARKS, J. V. Welding J., 1955, nr. 6 ,p. 11.
3. PAVEL, A. Cuptoare tubulare petrochimice, Institutul de Petrol și Gaze Ploiești, 1985 (în manuscris).
4. PAVEL, A. Rev. Chim., 36, (București) nr. 12, 1985, p. 1155.

Intrat în redacție: 10.IX.1986.

cronica

Intrat în tradiţia Institutului de Cercetări Chimice — Bucureşti, în cadrul Festivalului Naţional „Cîntarea României", în ziua de 30 ianuarie 1987 a avut loc la Bucureşti Simpozionul ICECHIM 1987.

Organizat de ICECHIM pentru prima dată sub formă de referate şi postere, simpozionul s-a bucurat de o largă participare a specialiştilor în chimie din ţară, care îşi desfăşoară activitatea în cercetare, proiectare, învăţămînt şi producţie.

Lucrările acestei manifestări ştiinţifice s-au desfăşurat sub forma a nouă referate şi 270 de postere, împărţite pe 12 secţii de specialitate, după cum urmează: Sinteze polimeri (20); Modificare polimeri (13); Caracterizare polimeri (15); Chimia şi tehnologia substanţelor organice (35); Substanţe active de suprafaţă (20); Biotehnologie (21); Electrochimie (34); Chimia şi tehnologia substanţelor anorganice (6); Chimie fizică (32); Cataliză (29); Inginerie chimică şi modele matematice (30); Analize (16).

Tematica lucrărilor a acoperit un vast domeniu de preocupări atît în domeniul cercetării fundamentale, cît şi aplicative; de asemenea, s-a acordat o atenţie deosebită realizării de noi tehnologii şi modernizării celor existente, obţinerii şi asimilării de noi produse, valorificării materialelor recuperabile şi refolosibile, reducerii consumurilor de materiale şi energetice etc.

Cercetările referitoare la polimeri au fost grupate în cadrul a trei secţii: „Sinteze polimeri", „Modificare polimeri" şi „Caracterizare polimeri".

În lucrările de sinteză a polimerilor au fost prezentate două postere. Un interes deosebit l-au prezentat lucrările grupelor de cercetare conduse de academician doctor inginer Elena Ceauşescu, referitoare la polimerizarea izoprenului diluat cu catalizator Ziegler-Natta tetracomponenţial şi la reacţii de iniţiere în polimerizarea prin deschidere de ciclu a cicloolefinelor. Pe lîngă aplicaţiile practice majore, aceste lucrări aduc importante contribuţii cu caracter fundamental la tematica specifică în care se încadrează.

Prin noutatea şi implicaţiile practice pe care le au, se menţionează de asemenea, lucrările colectivelor conduse de academician doctor inginer Elena Ceauşescu, privind utilizarea bloc-copolimerilor butadien-stirenici elastomeri termoplastici la obţinerea de polimeri destinaţi unor suporturi de schimbători de ioni şi modificarea poliolefinelor în scopul îmbunătăţirii proprietăţilor lor mecanice.

Lucrările referitoare la caracterizarea polimerilor, realizate în cea mai mare parte sub îndrumarea academician doctor inginer Elena Ceauşescu, privesc poliizoprenul obţinut cu catalizator Ziegler-Natta tetracomponenţial, utilizat în amestecuri pentru anvelope radiale, precum şi lucrarea privind particularităţile distrucţiei termice a elastomerilor polisulfidici alifatici.

Secţia „Chimia şi tehnologia substanţelor organice" a inclus postere din domenii diverse ale acestei ramuri.

Cele mai multe lucrări au reflectat preocupări pentru stabilirea unor tehnologii de produse noi, în vederea eliminării importului, a creşterii exportului, a diversificării gamei de produse chimice necesare economiei naţionale. Aceste lucrări se referă la sinteze de noi solvenţi şi intermediari auxiliari, pigmenţi şi fotostabilizatori necesari industriei de materiale plastice, produse pentru agricultură, noi tipuri de coloranţi şi lubrifianţi.

Problemele de valorificare a unor produse sau subproduse constituie o altă grupă de lucrări. S-au discutat valorificări de produse secundare din sinteza fenolilor, valorificarea superioară a gudroanelor, utilizarea eficientă a unor erbicide.

Într-o ultimă grupă de lucrări, sînt cuprinse aspecte tehnice şi teoretice privind problematica actuală în sinteza organică.

În cadrul secţiei „Substanţe active de suprafaţă" au fost expuse postere pe următoarea tematică:

— perfecţionări şi modernizări de tehnologii, sinteze de produse noi, cuprinzînd tehnologii de agenţi de suprafaţă şi pentru diverşi auxiliari şi metode noi de analiză şi evaluare, reprezentînd adaptări şi contribuţii originale, cu folosirea unor tehnici moderne de calcul.

S-au remarcat prin conţinutul complex şi actual în mod deosebit următoarele lucrări: — aspecte privind sinteza aminelor terţiare — intermediari în obţinerea unor auxiliari de prelucrare; — diesteri micşti ai acidului sulfosuccinic derivaţi de la trigliceride şi oxid de etilenă; — detergenţi-suspensii pentru spălări grele şi veselă.

Aspecte de reologie;

— influenţa substanţelor tensioactive asupra proteinelor hemice.

Lucrările prezentate în sistem poster în cadrul secţiei de „Biotehnologie" se înscriu pe linia modernă a programelor internaţionale din domeniu, făcînd parte componentă a programului naţional de biotehnologie.

Ca structură, prima grupă de lucrări se referă la stabilirea tehnologiilor de obţinere a preparatelor enzimatice amilolitice, catalazice şi celulazice. La majoritatea, evoluţia culturii este reprezentată prin model matematic.

Altă grupă de postere se înscrie pe linia catalizei enzimatice în sisteme neapoase, precum şi a catalizei enzimatice în general.

Lucrările se referă la obţinerea pigmenţilor vegetali, a xilozei, a furfurolului, a celofurajului şi a alcoolului etilic.

De o importanţă deosebită sînt lucrările referitoare la obţinerea unor categorii de tulpini microbiene industriale, cu randament de bioconversie ridicat.

O serie de lucrări au adus contribuţii deosebit de importante, în domeniul realizării de bioreactoare şi în conducerea numerică a proceselor de biosinteză.

În cadrul secţiei de „Electrochimie" posterele expuse s-au încadrat într-o tematică diversificată: sinteze electrochimice (organice şi anorganice), depuneri metalice, acumulatoare, coroziune şi potenţiale de joncţiune lichid—lichid. Lucrările privind obţinerea hidrogenului prin electroliza apei cu depolarizarea procesului anodic au la bază cercetări din domeniul cineticii de electrod şi electrocatalizei. Sînt de remarcat cercetările fundamentale privind aplicaţiile unei tehnici experimentale originale la studiul difuziunii nestaţionare a ionilor, respectiv la urmărirea cineticii unor reacţii chimice omogene.

Potenţialele de joncţiune la contactul soluţiilor de solvenţi nemiscibili au fost tratate sub diferite aspecte, punîndu-se accentul pe interpretarea termodinamică a interfeţelor.

În cadrul secţiei de „Chimie şi tehnologie a substanţelor anorganice," s-au prezentat lucrări privind:

— tehnici noi de pregătire chimică prin fosfatare pentru prelucrarea prin tragere la rece a țevilor din OLC, obținerea de produse noi pentru înlocuirea importului ca de exemplu, pirofosfatul de calciu de uz cosmetic, diversificarea sortimentului de îngrășăminte complexe ce se pot obține prin procedeul nitric, valorificarea superioară a materiei prime fosfatice din import prin recuperarea și valorificarea unor componente necesare economiei naționale.

Studiile asupra sintezei și proprietăților unor sisteme catalitice, precum și a reacțiilor catalizate au fost grupate în posterele prezentate în cadrul secției „Cataliză".

În cadrul secției de „Chimie fizică" au fost prezentate postere care prin tematica abordată au demonstrat contribuția acestui domeniu la rezolvarea unor probleme practice de mare actualitate ale industriei chimice și petrochimice.

Preponderente sînt lucrările vizînd modernizarea unor tehnologii cu scopul optimizării consumurilor energetice și de materiale, cum sînt cele privind: anozii neconsumabili pe bază de SnO_2 pentru electrometalurgia aluminiului; obținerea de noi tipuri de membrane ceramice sau polisulfonice; corelații dintre structura și principiile active ale produselor farmaceutice; valorificarea unor subproduse, cum sînt concentratele ilmenitice și/sau pulberile albastre de la furnalul ISP.

O altă direcție a fost consacrată obținerii de materiale noi cu proprietăți superioare: aditivii pentru pastele de ciment, precursori ai oxizilor micști de tip perovskit; noi tipuri de ferite, combinații complexe polinucleare, aplicate în cataliză, sau acetatul de vinil prin polimerizare în microemulsie. Au fost prezentate și lucrări privind sursele neconvenționale de energie și metode speciale de analiză și control implicînd și aparatura nouă de cercetare, precum și problema importantă a explozivității unor amestecuri propenă-aer.

Alături de aceasta s-au regăsit și direcțiile clasice ale chimiei fizice: structura (orbitale Gaussine, spectroscopie în IR, magnetochimie), termodinamica (călduri de combustie și formare) și cinetica chimică (reacții de reducere a unor oxizi și de oxidare totală a hidrocarburilor).

În cadrul secției „Cataliză" s-au remarcat lucrările privind:

— cataliză eterogenă clasică, pe metale și oxizi metalici.

Se menționează studiile referitoare la catalizatorii pentru industria amoniacului, la catalizatorii de Pd, precum și cercetările privind catalizatorii pentru oxidarea hidrocarburilor; studiile referitoare la sinteza și caracterizarea zeoliților au ocupat un loc important al secțiunii de cataliză, reflectînd tendințele actuale pe plan mondial. Se remarcă cercetările fundamentale privind reacțiile de schimb ionic pe zeoliți, caracterizarea prin IR și RES a zeoliților, precum și procesele, de mare interes practic în viitor, catalizate de zeoliți, cum sînt: conversia metanolului și etanolului, descompunerea termocatalitică a apei sau procesele de cocsare a zeoliților.

În cadrul catalizei enzimatice s-au remarcat lucrările privind hidroliza enzimatică a acetilaminoacizilor, esterificarea catalizată de lipază, oxidarea enzimatică a alcoolilor.

S-au conturat direcții noi de lucru, și anume: obținerea *L*-lizinei prin sinteză, metode noi de caracterizare a catalizatorilor, lărgirea preocupărilor în domeniul zeoliților și la alte clase și, de asemenea, la zeoliți cu fosfor și metal-zeoliți, tehnici noi de studiu al proceselor de cocsare în instalații-pilot.

În cadrul secției de „Inginerie și modele matematice" posterele expuse s-au referit la probleme speciale ale tehnologiei chimice, cum sînt: probleme privind separările, procese de optimizare, precum și alte probleme ale ingineriei chimice. Un grup important de lucrări s-au referit la modelarea reactoarelor în strat fluidizat, precum și la comportarea tubului termic în ingineria chimică. De asemenea, o atenție deosebită s-a acordat proceselor hidrodinamice, ca și transferului simultan de masă și căldură. Se remarcă realizarea unui reactor fotochimic pentru sulfoxidarea normal parafinelor.

Tematica posterelor expuse în cadrul secției „Analize" a cuprins studii analitice și noi metode analitice cerute de industrie și cercetare. Dintre lucrările prezentate se menționează:

În domeniul modernizării unor tehnologii: dozarea urmelor de alcooli inferiori în gazul de absorbție de la instalația Cosorb prin cromatografie, de gaz, dozarea trimetilolpropanului din gazul de sinteză, prin cromatografie de gaz.

În domeniul realizării de produse noi, de calitate superioară: dozarea compușilor organocloruraţi, în urme, printr-o metodă gaz-cromatografică cu detector cu captură de electroni; în benzine și țițeiuri, dozarea compușilor cu sulf la nivelul de concentrații mai mici ca 1 p.p.m.; în monomerii propilenă și etilenă, pentru reacțiile de polimerizare cu catalizatori superactivi, printr-o metodă gaz-cromatografică cu detector flamfotometric.

În domeniul recuperării produselor secundare: metodă de dozare a fracțiunilor de polistiren rezidual din gudroane, prin extracții diferențiale; metodă gaz-cromatografică de dozare a volatilelor, în urme, din polietilene de joasă densitate, prin metoda extracției discontinue.

Marele număr de lucrări prezentate demonstrează în mod convingător diversitatea și complexitatea preocupărilor cercetătorilor din ICECHIM, precum și ale specialiștilor care își desfășoară activitatea în alte instituții sau grupuri de lucru din cadrul Institutului Central de Chimie.

Aceste preocupări au fost generate, în special, de condițiile concrete ale dezvoltării industriei chimice și petrochimice din țara noastră, pentru care cercetarea reprezintă o verigă importantă esențială.

Această manifestare științifică este o oglindă fidelă, a preocupărilor tematice și a stadiului superior de dezvoltare a cercetării chimice în țara noastră.

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Recuperarea terțiară a țițeiului din zăcămînt

Prima instalație industrială din lume pentru recuperarea țițeiului din roca de zăcămînt va fi compusă din 10 retorte de distilare — realizate conform procedeului Petrosix de recuperare a țițeiului rămas în strat — aparținînd firmei Petrobras — Brazilia.
În ultimii 8 ani, Petrobras a experimentat procedeul recuperării terțiare a țițeiului într-o instalație pilot. După această instalație, s-a realizat un prototip industrial cu capacitatea de 40 mii t/an, prototip folosit la stabilirea principalilor parametri ai instalațiilor de mari dimensiuni.
Instalația industrială este proiectată pentru o capacitate de producție de 1,25 mil t/an țiței. Alte două instalații similare vor fi realizate tot în Brazilia, în localitatea Rio Grande do Sul.

Hydrocarbon Processing, 65,nr. 5, mai 1986, p. 26.

G.M.

Flexibilizarea procesului cracării hidrocarburilor în Canada

Firma Polysar Ltd. va folosi tehnologia M. W. Kellogg pentru a transforma unul dintre cuptoarele sale de cracare a hidrocarburilor petroliere de la complexul Corunna-Ontario pentru a funcționa pe reziduul de la distilarea sub vacuum. Scopul modernizării îl constituie adîncirea procesului de prelucrare a țițeiului, obținîndu-se suplimentar produse petrochimice primare.
Costul total al proiectului este de 6,5 mil. dolari (canadieni).

Hydrocarbon Processing, 65, nr. 6, iun. 1986, p. 29.

G.M.

Prețul petrolului și industria petrochimică din S.U.A.

Efectul prețului petrolului asupra producției industriei petrochimice face obiectul unei analize efectuate în S.U.A. de către firma Probe Economics. Conform acestei analize (regăsită în referatul intitulat „Schiță pentru produsele petrochimice — prognoză pe termene lungi"), ca urmare a scăderii prețului țițeiului, producția industriei chimice va fi stimulată să crească pe seama creșterii cerințelor de produse chimice, al căror preț mai redus va interesa consumatorii. Va crește și valoarea indicelui de folosire a capacităților de producție a instalațiilor petrochimice.

Tabelul 1

PREȚURILE UNOR PRODUSE PETROCHIMICE ÎN S.U.A., ÎN CONDIȚIILE REDUCERII PREȚULUI ȚIȚEIULUI (DOLARI S.U.A.)

Produsul	U.M.	1985	1990	1995
Țiței	dolari/bbl.	27,50	12,35	21,36
Etilenă	dolari/lb.	0,15	0,107	0,225
Propilenă	dolari/lb.	0,154	0,080	0,189
Benzen	dolari/gal.	1,327	0.749	1,258
Metanol	dolari/gal.	0,395	0,277	0,382

Producția de etilenă (tabelul 1) va crește către anul 1995, produsul va deveni, în perspectivă, mai scump, urmărind tendința prețului țițeiului. Nafta va rămîne cea mai solicitată materie primă pentru obținerea etilenei, permițînd, totodată, și recuperarea propilenei din subprodusele de fabricație. Prețul propilenei va scădea comparativ cu etilena, ceea ce va favoriza producerea polipropilenei.

Metanolul și ceilalți derivați oxigenați obținuți din prelucrarea gazului natural prin chimizare vor fi transformați în benzină numai dacă prețul acesteia va crește suficient pentru a acoperi costurile de fabricație a metanolului.
Va fi marcantă creșterea cererii de hidrocarburi aromatice necesare creșterii cifrei octanice a benzinelor; prețul acestora va crește concomitent cu prețul țițeiului.
Scăderea prețului țițeiului nu mai constituie un avantaj pentru țările bogate în resurse, ca Arabia Saudită, Canada și Mexicul, deoarece acestea au disponibilități limitate de capital pentru a investi în noi instalații petrochimice; dispare, de asemenea, avantajul prețului redus al materiei prime pentru producător.
Industriile chimice din Europa și Japonia vor cunoaște un reviriment la care contribuie esențial existența unei iinfrastructuri de fabricație și a pieței interne largi, pentru consum.

Hydrocarbon Processing, iun. 1986, 65, nr. 6, p. 19.

G.M.

Extinderea capacității de producție a unei rafinării în Tailanda

Pentru extinderea capacității de producție a unei rafinării în Tailanda a fost solicitată firma Foster Wheeler Energy Ltd., Anglia, ca proiectant general.
Proiectul prevede extinderea capacității de prelucrare de la 3,25 la 5 mil. t/an țiței. Printre noile instalații ce se vor realiza va fi inclusă și o instalație de hidrocracare, o instalație de vacuum înaintat cu capacitatea de 1,6 mil. t/an etc. Punerea în funcțiune este prevăzută pentru începutul anului 1989.
Extinderea capacității de fabricație a rafinăriei tailandeze are ca scop reducerea dependenței țării față de importul de țiței, asigurîndu-se o prelucrare avansată a materiei prime prin creșterea ponderii fracțiilor ușoare, cu valoare de întrebuințare mare, în totalul produselor petroliere.
Execuția utilajelor, echipamentele, proiectarea și realizarea lucrărilor de extindere a rafinăriei au fost încredințate unui consorțiu japonez din care fac parte firmele: Chiyoda Chemical Co. Ltd., Marubeni Corp., Mitsubishi Corp. și Nichimen Corp.
Lucrările ocazionate de extinderea capacității vor totaliza 200 mil. dolari.

Hydrocarbon Processing, 65, nr. 6, iun. 1986, p. 27.

G.M.

Tehnologie H.O.C. la o rafinărie din Taiwan

Firma Taiwan Chinese Petroleum Corp. a încredințat firmei M. W. Kellogg — S.U.A. sarcina de a realiza o instalație de rafinare a țițeiului cu capacitatea anuală de prelucrare de 1,25 mil. t țiței, instalație capabilă să prelucreze țițeiuri sărace, la benzine și alte produse petroliere de înaltă calitate și valoare comercială.
În procedeul Kellogg de cracare a țițeiului greu (procedeul H.O.C.) se include și o fază de separare a propilenei tip „chemical grade". Procedeul H.O.C. se realizează la presiune joasă și maximizează randamentul în benzine, la costuri de exploatare relativ reduse față de procedeul actual, tot al firmei Kellogg.
Platforma industrială din Taiwan va cuprinde o unitate energetică, un sistem de recuperare catalitică adîncă, reducerea catalitică a oxizilor de sulf, recuperarea resurselor energetice secundare, faza de precipitare electrostatică etc. Instalația de cracare catalitică de pe această platformă va fi pusă în funcțiune în anul 1990.

Hydrocarbon Processing, 65, nr. 6, iun. 1986, p. 27.

G.M.

O nouă instalaţie pentru fabricarea amoniacului în Olanda

Firma olandeză Stikstof Maatschappij construieşte o nouă instalaţie de amoniac în valoare de 110 mil. dolari, în localitatea Sluiskie. Instalaţia este realizată în întregime (proiectare, tehnologie, utilaje, construcţie) de firma Santa Fe Braun Inc.; capacitatea de producţie este de 1 750 t/zi sau 600 mii t/an şi urmează să intre în funcţiune în trimestrul al III-lea 1987.
Instalaţia este considerată, după mărimea capacităţii de fabricaţie, printre cele mai mari din Europa. Poate folosi ca materie primă gazul natural într-o tehnologie Braun care are ca particularitate brevetată desfăşurarea procedeului de sinteză în trei reactoare adiabatice. Bioxidul de carbon, subprodus de fabricaţie, se recuperează integral, după o tehnologie a firmei B.A.S.F. din R.F. Germania.

Hydrocarbon Processing, **65**, nr. 5, mai 1986, p. 23.

G.M.

Creşterea producţiei de polietilenă liniară

Creşterea producţiei de polietilenă liniară (LLDPE) cu un ritm mediu anual de 11% pînă în anul 1990 va antrena, în mod evident, creşterea cantităţilor de comonomeri de tipul butenă-1, hexenă-1, octenă-1, 4-metilpentenă-1.
La nivelul anului 1995, consumul de LLDPE va reprezenta 40% din totalul pieţei polietilenei (LLDPE + LDPE) de joasă densitate.
Cererea pentru comonomeri se va dubla în următorii 10 ani, ajungînd la 1 mil. t în anul 1995. Capacităţile suplimentare pentru comonomeri vor viza, îndeosebi, hexena-1 şi 4-metilpentena-1.
Preţurile pentru hexenă-1,4-metilpentenă-1 şi octenă-1 vor creşte sensibil din cauza presiunii cererii şi costului noilor infrastructuri de fabricaţie. Preţul butenei-1 va urmări preţul ţiţeiului.

Hydrocarbon Processing, **65**, nr. 7, iul. 1986, p. 11.

G.M.

Avantajele amestecării în vrac a îngrăşămintelor chimice, comparativ cu granularea lor

Amestecarea îngrăşămintelor chimice în vrac, tehnologie elaborată în anii 1960 în S.U.A., se răspîndeşte din ce în ce mai mult în întreaga lume. Ca alternativă la îngrăşămintele mixte granulate, îngrăşămintele amestecate în vrac prezintă principalul avantaj că permit adaptarea compoziţiei substanţelor fertilizante la nevoile biochimice ale solului, flexibilitate pe care industria îngrăşămintelor chimice granulate nu o prezintă.
Materiile prime pentru îngrăşămintele amestecate sînt, de obicei, fosfat diamonic, uree şi săruri de potasiu, care pot fi produse şi transportate, relativ uşor, în orice colţ al lumii. Îngrăşămintele amestecate pot fi produse în instalaţii de diverse capacităţi de producţie, cu sau fără posibilitatea depozitării produsului finit, cu sau fără faza de ambalare finală. Au fost elaborate mai multe tipuri de instalaţii mobile ca, de pildă, al firmei A. J. Sackett&Sons, care permit furnizorilor să se adapteze mai uşor nevoilor fermierilor.
Amestecarea în vrac este preferabilă şi atunci cînd unul dintre componenţi este disponibil local şi numai restul se procură din altă parte sau se importă. Costurile de producţie foarte scăzute imprimă o dinamică puternică dezvoltării noii tehnici de condiţionare a îngrăşămintelor chimice amestecate.
Costul unei instalaţii de amestecare în vrac poate varia mult, în funcţie de capacitatea de producţie, de capacitatea de depozitare; instalaţiile de dimensiuni mai mici costă de la cîteva sute de mii de dolari pînă la 3 mil. dolari—la instalaţiile care produc mai mult de 100 mii t/an. Aceste valori includ costul utilajelor, echipamentelor şi depozitelor (care pot ajunge la 50 mii t/an).
Instalaţiile de amestecare sînt simple, necesită o activitate de întreţinere minimă, iar operarea este uşoară.
În principal, o instalaţie de amestecare în vrac cuprinde fazele: depozitare, transport cu elevator, cîntărire, amestecare şi ambalare. Personalul de operare nu trebuie să fie special format.
Calitatea produselor amestecate poate rivaliza cu cea a produselor granulate, esenţială fiind similitudinea geometriei particulelor sau granulelor produselor la cele două tipuri de îngrăşăminte: mixte şi amestecate.

Fertilizer International, nr. 233, 5 sept. 1986, p. 50.

G.M.

Structura capacităţii de producţie a îngrăşămintelor chimice

Structura capacităţii mondiale de producţie a îngrăşămintelor chimice şi dinamica acesteia în perioada 1976/1977 şi 1985/1986

Tabelul 1

DINAMICA ŞI STRUCTURA CAPACITĂŢII MONDIALE DE PRODUCŢIE A ÎNGRĂŞĂMINTELOR CHIMICE, % DIN TOTAL

Zona geografică	1976/1977	1985/1986
Îngrăşăminte cu azot:	100,0	100,0
— S.U.A.	15,1	11,5
— America Latină	3,5	4,5
— Europa Occidentală	26,8	20,3
— Europa de Răsărit	27,8	28,7
— Africa	2,4	4,1
— Asia	21,7	28,3
— Alţi producători	2,7	2,6
Îngrăşăminte du fosfor (P_2O_5):	100,0	100,0
— S.U.A.	21,6	18,2
— America Latină	5,4	5,9
— Europa Occidentală	22,0	16,1
— Europa de Răsărit	25,1	31,6
— Africa	5,5	6,1
— Orientul Mijlociu	2,6	4,6
— Asia	11,5	13,2
— Alţi producători	6,3	4,3

este redată în tabelul 1. Este evidentă creşterea ponderii, în totalul capacităţii de fabricaţie, a îngrăşămintelor chimice a ţărilor socialiste din Europa de Răsărit ca şi creşteri mai lente, dar decisive pentru comerţul mondial, ale capacităţilor de producţie instalate în ţări din Asia şi Orientul Mijlociu.

Fertilizer Inetrnational, nr. 233, 5 sept. 1986, p. 34.

G.M.

Investiţii de mare anvergură pentru exploatarea rocii fosfatice în Venezuela

Guvernul venezuelean a anunţat că va investi 320 mil. dolari pentru valorificarea rocii fosfatice din zona Tachira. Programul de investiţii include fondurile pentru facilitarea transportului fluvial, sistemul pentru exploatarea şi transportul materiilor prime de la zăcămînt la instalaţiile de prelucrare.
Roca fosfatică va fi prelucrată îndeosebi la acid fosforic, în instalaţiile de la Pto. Morau, unde se vor moderniza instalaţiile actuale existente, pînă în anul 1988. În prezent, aici se produc 10 mii t P_2O_2, ca acid fosforic, care se transformă, în continuare, în fosfaţi industriali, fără utilizări în agricultură.
Rezervele de rocă fosfatică ale Venezuelei sînt estimate la peste 800 mil. t. Transportul rocii extrase de la mină la prelucrarea chimică se va face fluvial.
Investiţiile anunţate de guvern nu au numai scopul de a reduce importul de îngrăşăminte fosfatice al ţării (în anul 1985, Venezuela a importat fosforită în valoare de 110 mil. dolari şi acid fosforic de 25,2 mil. dolari), ci şi de a ridica economic unele zone geografice rămase în urma dezvoltării medii a ţării.

Fertilizer International, nr. 234, 11 sept. 1986, p. 6.

G.M.

Evoluția ciclică a prețului îngrășămintelor chimice

Prognozele elaborate de Banca Mondială referitoare la piața îngrășămintelor chimice continuă să indice existența unui excedent de produse față de capacitatea de absorbție a pieței mondiale, excedent ce va face să nu mai fie necesare capacități noi de fabricație în următorii 10 ani.
În anul 1984/1985, surplusul de îngrășăminte cu azot a fost de 1,5 mil. t, ajungînd la 3,3 mil. t în 1985/1986; în perspectivă, pînă în anul 1988, excedentul va crește cu încă 500 mii t/an, pentru a totaliza 3,8 mil. t anual. Echilibrarea balanței cerere/producție se va atinge către începutul anilor '90.
La îngrășămintele fosfatice, surplusul de P_2O_5 a fost de 4 mil. t în 1985/1986 și va ajunge la 5 mil. t în 1986/1987 și 5,5 mil. t în 1987/1988. Chiar și la începutul anilor 1990, se estimează un surplus de 3 mil. t/an.
Situația este similară chiar dacă nu tot atît de severă și pentru îngrășămintele potasice. Surplusul de K_2O în anul 1985/1986 a totalizat 4,8 mil. t, iar în 1986/1987 va ajunge la 4,5 mil. t. La începutul deceniului viitor, surplusul va continua să scadă pînă la 2,4 mil. t/an, revenind la valorile înregistrate în anul 1984/1985.

Fertilizer International, nr. 234, 11 sept. 1986, p. 4.

G.M.

Evoluții pe piața bioxidului de titan

Se prevede o conjunctură favorabilă dezvoltării producției de TiO_2 pentru tot timpul acestui deceniu, extinderea producției fiind explicată prin creșterea și diversificarea continuă a domeniilor de utilizare a acestui pigment.
Creșterea necesarului de TiO_2 se apreciază a se menține la o rată de 2% anual; investițiile făcute în instalațiile noi vor intra în funcțiune în perioada 1988/1989; pînă atunci, capacitățile de producție existente vor fi folosite la un indice de utilizare de 95%.

Chemische Industrie, nr. 5, mai 1986, p. 343.

G.M.

Ambalaje din materiale polimerice în R. F. Germania

După calculele firmei Industrieverband Verpackung und Folien aus Kunststoff, cantitățile de polimeri folosiți în industria ambalajelor au atins 1,38 mil. t în anul 1985, sau un echivalent de 7,9 mrd. DM. Creșterea a fost de 1% față de anul anterior la cantitățile polimerilor și 3% în ceea ce privește valoarea lor.
Eforturile cercetătorilor în domeniul ambalajelor și polimerilor pentru confecționarea acestora se îndreaptă spre reducerea cantităților de materiale ce nu pot fi recirculate și către substituirea polimerilor cu alte tipuri de materiale, mai ieftine sau cu efect mai redus asupra mediului înconjurător.

Chemische Industrie, nr. 4, apr. 1986, p. 198.

G.M.

Prețuri reduse pentru metanol

Reducerea prețului metanolului și existența unui surplus de producție afectează negativ capacitățile de fabricație din Arabia Saudită. Supracapacitatea existentă pentru metanol, față de cerințe, dă prilejul să se facă aprecieri pentru menținerea prețurilor scăzute la metanol.
Aceste tendințe, previzibile pe termen lung, fac să se considere că obținerea metanolului din lignit (procedeu ce interesează unele firme din R. F. Germania) nu este o soluție viabilă în viitor. Din acest motiv, la instalațiile pilot existente în funcțiune în R. F. Germania va fi urmărită, în continuare, numai faza de obținere a gazului de sinteză sau a gazului combustibil, ceea ce pare a caracteriza limitele chimizării lignitului în condițiile conjuncturii economice actuale.
Metanolul nu este interesant ca materie primă pentru industria chimică, dar poate fi folosit drept combustibil auto, ceea ce-i poate marca viitorul. Ca atare, este folosit ca un combustibil auto sub denumirea de combustibil M 100 care, printre avantaje, înregistrează și performanța creșterii randamentului motorului cu 20%. Pozitivă este, de asemenea cantitatea mai redusă cu 50% de substanțe de ardere, poluante pentru om și mediul înconjurător.
Încercările de obținere a combustibililor lichizi de tip petrolier din cărbune au dus la obținerea unor rezultate pozitive, fiind omologat, în acest scop, procedeul de sinteză M.T.G. al firmei Union Kraftstoff. O variantă a procedeului de chimizare a cărbunelui se oprește la gazeificarea acestuia, gazul combustibil astfel obținut este dirijat la o turbină, pentru generarea curentului electric. Concomitent, se obține și abur, care poate fi folosit ca vector energetic sau transformat în electricitate, tot prin intermediul unei turbine.
Studiile efectuate în R. F. Germania au arătat că cea mai avantajoasă soluție economică este gazeificarea lignitului, obținerea de abur și gaz combustibil, aburul fiind transformat în energie electrică. Prețurile de revenire a energiei și vectorilor energetici — în această schemă de prelucrare a cărbunelui — sînt mai reduse comparativ cu obținerea vectorilor energetici direct din combustibilii primari. Un avantaj suplimentar al schemei propuse este acela că permite un contract mai strîns al emisiilor poluante ale procesului de combustie.

Chemische Industrie, nr. 6, iun. 1986, p. 458, 463.

G.M.

Compuși organici ai sulfului obținuți în Franța

Firma Atochem — subsidiară a lui Elf Aquitaine din Franța — construiește o instalație cu capacitatea de 3 000 t/an pentru obținerea metan sulfoclorurii și a acidului metansulfonic. Amplasată la Mourenx, unitatea va folosi un procedeu nou de fabricație. Compușii organici ai sulfului vor fi folosiți la sinteza pesticidelor și a produselor fotografice ce vor fi comercializate și pe piața S.U.A. Noua instalație va fi pusă în funcțiune în anul 1987, investițiile de capital vor fi de ordinul de mărime a 10 mil dolari.
Firma Elf Aquitaine a descoperit zăcămîntul de gaz natural de la Lacq în anul 1951, iar firma Atochem a fost formată în anul 1983, ca urmare a politicii firmei Elf Aquitaine de expansiune industrială.

Sulphur, nr. 186, sept.-oct. 1986, p. 11.

G.M.

Mărirea producției de sulf în R. F. Germania

O instalație experimentală cu capacitatea de 48 t/zi sulf a fost pusă în funcțiune la rafinăria firmei Ruhr Oel's AG în luna august 1986. Instalația se bazează pe procedeul Claus și Sulfreen și a fost proiectată de firma Lurgi GmbH.
Aceeași firmă și-a asumat proiectarea și construcția unei rafinării unde se recuperează 45 mii t/an sulf din țiței, rafinărie amplasată în localitatea Wesseling. Procedeul folosit la separarea sulfului este procedeul Walther. Costul instalației de separare-valorificare a sulfului este de 65 mil. DM.
Procedeul Walther permite separarea sulfului din gaze reziduale, fapt ce-l face aplicabil la desulfurarea gazelor arse de la centralele electrice. Procedeul de desulfurare Walther a fost elaborat, cu mai mulți ani în urmă, de către firma Walter & Cie AG din Cologna, firmă aparținînd concernului Krupp. Conform acestui procedeu, compușii de sulf din gazul rezidual provenit din centralele energetice sînt transformați în sulfat de amoniu.
Aplicat la o instalație energetică cu puterea de 475 MW, procedeul de desulfurare a gazelor reziduale nu a dat rezultate, instalația de separare a sulfului funcționînd numai la 50% din capacitatea proiectată. Particulele fine de sulfat de amoniu nu au putut fi reținute integral în sistemul de filtre, ceea ce a dus la ideea îmbunătățirii performanțelor fazei de separare, înlocuindu-se filtrele convenționale cu altele, confecționate din fibre de polipropilenă.
Dacă nici astfel randamentul de separare a sulfului din gazele reziduale nu va fi îmbunătățit, în locul instalației tip Walther va fi amplasată o alta, ce va avea la bază procedeul de producere a gipsului din gazele arse.

Sulphur, nr. 186, sept-oct. 1986, p. 11.

G.M.

Modernizarea instalaţiilor Kellogg de producere a amoniacului

La complexul de fabricaţie a amoniacului de la Donaldsonville, LA. din S.U.A., aparţinînd firmei C. F. Industries, sînt supuse procesului de modernizare 4 instalaţii de sinteză a amoniacului construite în anii '60 (2 instalaţii cu capacitatea de 300 mii t/an şi alte două instalaţii cu capacitatea de 342 mii t/an).

Modernizarea se realizează împreună cu firma Ammonia Casale SA şi are scopul de a mări eficienţa fabricaţiei şi de a reduce consumul de gaz natural. Lucrările de modernizare au început cu primul convertor şi au la bază procedeul nou al firmei Casale pentru convertorul axial-radial. Aceeaşi firmă modernizează o instalaţie de amoniac pe care a construit-o cu 5 ani în urmă în Siria şi pe care, ca urmare a lucrărilor de modernizare, o va alimenta cu gaze naturale în loc de nafta.

Efortul de investiţii de 5 mil. dolari va fi dirijat către instalarea unui compresor de gaz, cu reţelele anexe, modificări în sistemul de preîncălzire a cuptorului în faza de desulfurare a gazelor şi către perfecţionarea arzătoarelor din reformerul primar.

Fertilizer International nr. 229, iul. 1986, p. 18 şi nr. 234, sept. 1986, p.6.

G.M.

Instalaţie nouă de acid azotic în R. F. Germania

O parte a programului de modernizare a instalaţiilor firmei Ruhr-Stickstoff amplasată în localiatea Herne R. F. Germania, o formează înlocuirea unei instalaţii mai vechi de acid azotic cu una nouă, cu capacitatea de 500 mii t/an. Această nouă instalaţie va înlocui o capacitate de producţie mai mică, din localitatea Langelsheim şi alte 5 instalaţii mai vechi de la Herne.

Se apreciază că noile instalaţii vor deveni operative în prima jumătate a anului 1989.

Lucrările de modernizare vor include şi activităţile de rezolvare a unor strangulări ale fluxului de fabricaţie de la instalaţia CAN care va fi, eventual, extinsă cu 260 mii t/an. Costul estimat al modernizării este de 150 mil. DM.

Fertilizer International, nr. 234, sept. 1986, p. 7.

G.M.

Creşterea cererii de butadienă

După o conjunctură nefavorabilă pentru producătorii de butadienă (în deosebi în anul 1985), se preconizează o înviorare a cererii în următorii 3 ani, cu o rată de creştere anuală a necesarului de 1,5—4,8.

Ritmul de creştere a necesarului rămîne încă redus, la începutul perioadei, din cauza restrîngerii dimensiunilor anvelopelor auto şi a creşterii duratei de viaţă a acestora, pe seama perfecţionării tehnologiei de confecţionare a anvelopelor. Preţul butadienei va fi influenţat de preţul ţiţeiului şi al fracţiunilor petroliere grele supuse cracării cu abur în instalaţiile de prelucrare a ţiţeiului. Capacitatea de producţie mondială pentru butadienă se redă în tabelul 1; structura consumului este prezentată în tabelul 2.

Tabelul 1

CAPACITATEA DE PRODUCŢIE A BUTADIENEI ÎN ANUL 1985, mii t

Regiunea	Capacitatea de:		Producţia:		Export + import =
	producţie	consum	realizată	consumată	
America de Nord	2 094	2 200	1 296	1 564	—268
America de Sud	288	278	252	220	+32
Europa Occidentală	2 000	1 997	1 723	1 298	+425
Europa de Est	1 932	1 514	1 235	1 237	—2
Asia şi Pacific	1 426	1 532	1 034	1 050	—16
Alte zone	—	—	—	70	—70
TOTAL	7 740	7 521	5 540	5 439	+101

Tabelul 2

STRUCTURA CONSUMULUI MONDIAL DE BUTADIENĂ, mii t

Domeniul de utilizare	1986	1987	1988
Polimeri tip ABS	405	421	430
Cauciuc polibutadienic	1 298	1 349	1 370
Cauciuc policloroprenic	289	300	305
Cauciuc nitrilbutadienic	230	240	244
Cauciuc stirenbutadienic	2 489	2 538	2 575
Copolimeri stirenbutadienici	365	383	390
Alte utilizări	516	530	549
TOTAL	5 592	5 767	5 863

Hydrocarbon Processing, 65, nr. 9, sept. 1986, p. 17.

G.M

• tehnico-ştiinţifice

Rafinărie modernă în Franţa

Imaginea clasică a instalaţiilor petroliere cu faclele lor de siguranţă fac aproape parte din istorie. La rafinăria din Normandia, în zona industrială a oraşului Le Havre, aceste imense flăcări care anunţau oprirea instalaţiilor de tratare a hidrocarburilor gazoase au dispărut. Este aceasta şi urmarea perfecţionării conducerii proceselor tehnologice, ce a avut ca urmare reducerea subproduselor de fabricaţie. De pildă, acum punerea în funcţiune a unei instalaţii de DA s-a redus la 5 h şi, evident, şi consumurile energetice ca şi cele de lubrifianţi s-au redus corespunzător, ajungînd la 50%, faţă de situaţia anterioară.

Rafinăria la care se face referire este considerată ca una din cele mai complexe din Europa, are 34 de instalaţii pentru tratare secundară a ţiţeiului şi se obţin 240 de produse petroliere. Ca element nou în organizarea acestei rafinării, ce aparţine firmei Compagnie de Raffinage et de Distribution Total-France este apelarea la un ghid de operare derivat din sistemele expert.

Avînd în vedere faptul că punerea în funcţiune sau oprirea unei instalaţii petroliere necesită 1 000—1 500 de operaţii simple (ca acţionarea unui ventil, punerea în funcţiune a pompelor etc.) care se desfăşoară într-un interval de 12—20 h, specialiştii rafinăriei din Normandia au executat o ,,decupare'' tehnică a procesului de producţie în 220 de proceduri. Apoi, pentru fiecare din ee, ol grupă de analiză compusă dintr-un inginer de fabricaţie, un specialist în faza tehnologică respectivă, un şef de schimb şi 2 operatori au întocmit un inventar al operaţiilor optime ce trebuie efectuate în fiecare procedură.

Timp de 2 săptămîni, a fost analizat tot procesul tehnologic care, corectat, testat şi memorat într-un sistem de tratare a textului a devenit instrucţiuni de lucru pentru personalul de operare. Faţă de vechiul text al instrucţiunilor de lucru, noile fişe (ghidul de operare) sînt mai sumare şi mai ferme. Ele lasă mai puţine iniţiative şi responsabilităţi personalului de operare. Acesta se consideră că are pregătirea profesională similară unui absolvent de liceu.

Concomitent cu creşterea fiabilităţii instalaţiilor (instalaţiile de rafinare a ţiţeiului se opresc, pentru reparaţii capitale, odată la 3 ani), instrucţiunile de operare impun şi o stabilitate mai mare a personalului de operare. Ca avantaje ale noului sistem se menţionează: reducerea timpului de oprire-pornire a instalaţiilor, reducerea deşeurilor de fabricaţie, diminuarea consumurilor specifice, creşterea

gradului de siguranţă în exploatare, calificarea (sau recalificarea) rapidă a personalului de operare.
Aceste avantaje au făcut ca sistemul expert al firmei menţionate să se extindă şi la alte firme, dar şi la alte ramuri şi subramuri industriale (petrochimie, chimia fină etc.).

L'Usine Nouvelle, nr. 28, 17 iul. 1986, p. 34.
G.M.

Procedeul Kemira pentru producerea îngrăşămintelor NPK

Pentru a putea utiliza o varietate mare de materii prime, societatea Kemira a pus la punct un procedeu de fabricare a îngrăşămintelor NPK, care constă din: reacţia materiilor prime pentru producerea nămolului, granularea şi uscarea, sitarea, mărunţirea şi reciclarea, răcirea produsului, acoperirea, recuperarea căldurii şi a substanţelor nutritive din fluxurile gazoase. Materiile prime care pot fi utilizate sînt următoarele: amoniacul, acidul azotic, roca fosforică, acidul fosforic, clorura de potasiu, sulfatul de potasiu şi acidul sulfuric. Dacă este necesar se pot include şi microîngrăşăminte. De asemenea, se mai pot utiliza fără modificări, fosfatul monoamoniacal, fosfatul diamoniacal şi soluţiile de schimbători de ioni de la procedeul Superfos. Sistemul de reacţie cuprinde trei reactoare şi un rezervor-tampon. În primul reactor are loc atacul rocii fosfatice cu acid azotic. În al doilea, se realizează amonizarea fluxului care se deversează din primul reactor, iar în al treilea, se face o amonizare finală şi se adaugă acid fosforic, potasă, acid sulfuric şi microîngrăşăminte.
Rezervorul-tampon funcţionează ca o pompă pentru alimentarea granulatorului. Tot aici are loc dizolvarea prafului recuperat de la filtre şi cicloane. Raportul diferitelor materii prime variază în funcţie de calitate. O trăsătură principală a procedeului constă în posibilitatea de a ajusta conţinutul de P_2O_5 solubil în apă prin varierea raportului acid fosforic/rocă fosfatică.

Nămolul din rezervorul-tampon conţine 10% apă şi are o temperatură de aproximativ 135°C. Granularea şi uscarea se fac simultan într-un granulator-uscător. Granulele de 2—4 mm sînt separate prin sitare şi o parte este trimisă la reciclare, iar restul este trimis la răcire. Materialul supradimensionat este măcinat, iar cel subdimensionat este reciclat.

Răcirea se realizează cu aer ambiant sau aer răcit dezumidifiat. Răcirea aerului se obţine prin evaporarea amoniacului.
În acest procedeu se utilizează un sistem de spălare în mai multe trepte. Acesta este proiectat astfel încît să se obţină o eficienţă maximă a controlului emisiunilor şi un consum mic de apă proaspătă. Numai în ultima treaptă de spălare a gazelor din reactor se introduce apă proaspătă. Substanţele nutritive sînt separate într-o centrifugă sau într-un vas de clarificare, de unde sînt apoi trimise în reactor; cea mai mare parte a fazei lichide este returnată la circuitul de spălare.

Phosphorus and Potassium nr. 145, sept.-oct. 1986, p. 34.
L.B.

Un nou epoxid cicloalifatic bifuncţional

Societatea Degussa a pus la punct un nou epoxid cicloalifatic bifuncţional, care întregeşte gama de epoxizi şi de dioli utilizaţi ca stabilizanţi şi ca materii prime pentru substanţe active de suprafaţă, plastifianţi reactivi şi produse chimice fine. Acest nou produs, denumit „Diepoxid 126", poate fi utilizat în lianţii cu viscozitate scăzută. El conferă lacurilor cationice care se întăresc prin utilizarea razelor ultraviolete un ansamblu de proprietăţi interesante: o bună aptitudine la prelucrare, o adeziune excelentă chiar pe metal, o strălucire mare, rezistenţă mecanică şi chimică şi o suficientă flexibilitate. De asemenea, întărirea cu ajutorul razelor UV a Diepoxidului 126 nu este inhibată de oxigen. Răşinile termorezistente realizate pornind de la Diepoxid 126 şi de la anhidridele acizilor carboxilici au proprietăţi dielectrice bune, sînt rezistente la intemperii şi la deformări termice. Datorită conţinutului scăzut de clor hidrolizabil şi sub formă de ioni, Diepoxid 126 poate fi utilizat în electronică. Acest compus foarte reactiv şi cu un conţinut mare de epoxizi are o putere mare de reacţie faţă de acizi, ceea ce îl face să poată fi utilizat ca stabilizant pentru sistemele hidrolizabile în acizi, cum sînt compuşii organocloruraţi şi esterii acizilor carboxilici şi fosforici.

Informations Chimie, nr. 270, mar. 1986, p. 75.
L.B.

Noi coloranţi dispersaţi

Trei noi coloranţi „Dispersal" au fost puşi la punct de societatea ICI Organics. Ei sînt destinaţi pentru vopsirea poliesterului sau a amestecurilor sale cu alte fibre.
— Dispersal B-4R este un colorant dispers galben strălucitor şi se utilizează la vopsirea poliesterilor sau a amestecurilor sale cu celuloză şi lînă, a naylonului, acetatului şi triacetatului. El prezintă o bună reproductibilitate atît la vopsirea la temperatură înaltă, cît şi la vopsirea în prezenţa unui purtător.
— Dispersal C-BN este un colorant roşu, lichid şi va fi utilizat cu succes la vopsirea continuă a amestecurilor de poliester şi celuloză, datorită concentraţiei sale tinctoriale şi a randamentului la vopsirea continuă, în comparaţie cu produsele pe bază de antrachinonă.
— Dispersal C.P.W. negru este destinat vopsirii poliesterilor şi lînei şi are avantajul unei concentraţii mari faţă de alţi coloranţi. Este insensibil la variaţiile de temperatură şi în timpul vopsirii este rezistent la lumină.

Informations Chimie, nr. 270, mar. 1956, p. 76.
L.B.

O vopsea pentru toate temperaturile

Societatea Goodyear de la Orsay a pus la punct vopsele pe bază de răşini Pliolite care rezistă la temperaturi extreme şi la diferenţe de temperaturi. Răşinile Pliolite sînt polimeri saturaţi inerţi din punct de vedere chimic (copolimeri termoplastici liniari neoxidabili), rezistenţi la lumină şi apă, la produse chimice şi intemperii.

Informations Chimie, nr. 270, mar. 1986, p. 76.
L.B.

Transformarea unui freon în superacid organic

Societăţile CERCOA şi Rhône-Poulenc au pus la punct un procedeu original de sinteză a acidului triflic. Acest superacid (acid trifluormetansulfonic, CF_3SO_4H) este cel mai tare dintre acizii organici cunoscuţi. El este stabil şi nu se oxidează şi este un catalizator bun în reacţiile electrofilice (de exemplu izomerizarea hidrocarburilor); sărurile sale solubile înmediul organic sînt de asemenea utilizate drept catalizatori; el formează cu alcoolii trifluraţi, intermediari foarte reactivi, iar cu amidele, triflamide, cu proprietăţi erbicide.
Pînă în prezent, acidul triflic a fost preparat numai printr-o metodă costisitoare: fluorurarea electrochimică a fluorurii acidului metansulfonic în acid fluorhidric anhidru. Noul procedeu, pus la punct de CERCOA şi de Rhône-Poulenc, porneşte de la bromotrifluormetan (sau freon 13 B_1), cunoscut pentru inerţia sa chimică, şi îl transformă sub presiune, în condiţii bine precizate, într-o sare precursoare a acidului triflic, prin tratare cu un amestec de zinc şi de bioxid de sulf.

Informations Chimie, nr. 270, mar. 1986, p. 83.
L.B.

Dezvoltarea tehnologiei obţinerii amoniacului din cărbune

Ca urmare a crizei petroliere, au fost iniţiate mai multe programe de substituire a petrolului cu cărbune, programe prezentate în literatura tehnică.
În ultimii ani, ca urmare a reducerii preţului ţiţeiului, unele programe au fost abandonate sau întîrziate, dar, cu toate acestea, s-au făcut progrese în tehnologiile de gazeificare a cărbunelui, tehnologii ce prezintă interes pentru toate ţările posesoare de resurse carbonifere.
În continuare, sînt prezentate progresele înregistrate în ultimii 6 ani în gazeificarea cărbunelui la gaz de sinteză, pentru obţinerea amoniacului. Realizările industriale recente (modernizarea instalaţiei tip Uhde din Japonia şi proiectarea a două instalaţii noi de gazeificare a cărbunelui în R. P. Chineză) menţin interesul pentru obţinerea amoniacului din cărbune.
Gazeificarea cărbunelui în instalaţii sub presiune reduce dimensiunile utilajelor, costul operaţiei de comprimare a gazelor etc., formînd obiectul noilor tehnologii dezvoltate de Kellogg/KRW şi U-Gas.
Scheme de producere a amoniacului. Compoziţia gazului de sinteză produs la gazeificarea cărbunelui depinde de tipul cărbunelui utilizat, de gazeificatorul

ales pentru aceasta și de condițiile de operare. Compoziția gazului mai poate fi corectată și prin postreacție în instalația de purificare.

Oxidarea cărbunelui cu aer sau oxigen duce la rezultate calitative diferite ale gazului de sinteză și ale economiei întregului proces de sinteză a amoniacului. Dacă schema generală a obținerii amoniacului este, în general, bine cunoscută, în continuare se prezintă variantele fazei de gazeificare a cărbunelui și producere, astfel, a gazului de sinteză — materie primă la fabricarea amoniacului.

Procedeul Koppers-Totzek, aparținînd firmei Krupp Koppers GmbH din Essen, R. F. Germania, a fost folosit de mai multe ori pentru obținerea gazului de sinteză. În 1980, nu sînt înregistrate dezvoltări ale procedeului de către firma licențiatoare, dar unul dintre utilizatori, firma AECi Ltd., care operează instalația de gazeificare de la Modderfontein, în Arabia Saudită, a efectuat o serie de modificări ale procesului;

— în fazele de compresie a gazului și de purificare a acestuia, este evitat fenomenul depunerii de sulf în interiorul instalației prin aplicarea unui procedeu nou de conversie catalitică;

— coroziunea puternică a schimbătoarelor de căldură reversibile din faza de separare a aerului s-a datorat poluării atmosferei din zona industrială, astfel încît s-a prevăzut o fază nouă cu site moleculare pe fluxul schimbătoarelor de căldură;

— la gazeificarea cărbunelui din Africa de Sud, se obțin cantități mari de cenușă (rezultată sub formă de șlam, în apă) care conține pînă la 40% cărbune rezidual. Șlamul este utilizat la obținerea aburului la presiunea de 30 bari (debit 60 t/h) și temperatura de 320°C, prin combustia acestui amestec (cărbune + cenușă + apă) într-o instalație în pat fluidizat (anul 1985).

Aceste îmbunătățiri duc la creșterea eficienței instalației; în plus, au fost identificate — prin simulare pe calculator — și alte soluții de perfecționare a fabricației. Astfel, s-au evidențiat unele strangulări ale procesului, datorate variației sezoniere a temperaturii apei de răcire, asupra capacității de operare a fazei de separare a oxigenului și compresorului de gaz.

În acest ultim caz, a fost îmbunătățită capacitatea de răcire prin modificarea parametrilor tehnologici ai fazei de gazeificare, reducîndu-se cantitatea de abur la intrare în gazeificator: gazul combustibil a devenit astfel mai dens, prin reducerea cantității de H_2 format din abur, crescînd astfel randamentul compresorului. Randamentul compresorului crește și pe seama concentrației mai ridicate a componentului util ($CO + H_2$) în gazul vehiculat, deoarece cantitatea de CO_2 este mai scăzută.

Aceste modificări au fost operate în instalație începînd cu anul 1983, după care capacitatea anuală de producție, la faza de sinteză a NH_3 a crescut cu 10%.

La instalația de gazeificare a cărbunelui pentru obținerea gazului de sinteză pentru fabricarea amoniacului amplasată în Africa de Sud, care se bazează tot pe procedeul Koppers-Totzek, a fost perfecționată faza Rectisol și de lichefiere a azotului, cu scopul reducerii consumului de azot total. Rezultatele bune obținute prin simulare pe calculator urmează să fie implementate în procesul industrial.

Procedeul Shell-Koppers este rezultatul unei colaborări între firmele Krupp Koppers GmbH și Shell International Petroleum Maatschappij BV-Olanda și a fost testat pe o instalație de 150 t/zi (capacitate exprimată în cantități cărbune) amplasată la Harburg. Acest test a fost realizat la mijlocul anului 1981.

Firma Krupp Koppers își continuă programul său de perfecționare a gazeificării cărbunelui: realizarea recentă a procedeului PRENFLO, de gazeificare la presiune înaltă este o concretizare a acestui program. În procedeul PRENFLO se obțin concomitent gaze de sinteză și abur.

Firma Shell continuă un program independent de îmbunătățire a fazei de gazeifiere a cărbunelui, ajungînd să contureze un procedeu tehnologic nou de gazeificare, intitulat Shell Coal Gasification Process.

Procedeul PRENFLO se referă la funcționarea gazeificatorului cu cărbune mărunțit, alimentat într-un rezervor presurizat. De aici, cărbunele cu oxigen (și uneori și cu abur) este dirijat către arzătoare, într-un gazeificator protejat în interior cu cărămidă refractară și răcit cu apă, în mantaua exterioară.

Gazele rezultate după combustie sînt răcite prin injecție cu apă (cantitatea de apă asigură gradul de umiditate prescris de tehnologia amoniacului), trec printr-un boiler, pentru valorificarea energiei termice recuperabile, iar șlamul rezultat de la această fază se răcește într-o baie cu apă.

Gazele combustibile se răcesc, în continuare, înainte de a fi introduse în bateria de purificare; în final, se obține un gaz cu un conținut de aproximativ 1 mg/m³ substanțe solide, gaz ce poate fi dirijat la sinteza amoniacului. Firma Krupp-Koppers a construit o instalație pilot, cu capacitatea de producție de 48 t/zi cărbune, amplasată la Furstenhausen, în R. F. Germania, care are scopul de a înlesni culegerea de date tehnico-economice despre procesul de gazeificare la presiune a cărbunelui.

Procedeul Shell de gazeificare a cărbunelui a fost testat într-o instalație industrială, amplasată la Hamburg, în 1982/1983. În S.U.A., firma Shell, în colaborare cu Institutul de Cercetări pentru Energie Electrică de la Palo Alto și cu Lummus Crest. Inc. din Bloomfield au început construirea unei instalații demonstrative cu capacitatea de producție de 4 mrd. Btu/zi, instalație amplasată la Deer Park, Texas.

Instalația aceasta urmează să intre în funcțiune la începutul anului 1987 și va consuma 250 t/zi cărbune bituminos sulfuros sau 400 t/zi lignit pentru a produce gaz combustibil, destinat inițial obținerii energiei electrice și, apoi, ca materie primă, pentru industria petrochimică.

Noutățile tehnice în acest procedeu se referă la utilizarea cărbunelui uscat și combustia lui într-un gazeificator cu pat fluidizat; temperatura de operare poate atinge 1 540—1 650°C, iar gazeificarea poate fi condusă în prezența oxigenului.

Procedeele Lurgi și BGC/Lurgi au cunoscut unele perfecționări în ultimii ani. Concentrarea eforturilor de dezvoltare a avut ca obiectiv gazeificatorul Lurgi proiectat de firma British Gas Corp. (BGC) și cunoscut ca procedeul BGC/Lurgi.

Cercetările au avut ca obiectiv îmbunătățirea operării instalației, creșterea flexibilității acesteia și posibilitatea integrării ei într-un sistem de generare a energiei. Faza vehiculării—depozitării cărbunelui mărunțit a pus multe probleme în trecut tehnologilor, deoarece se produceau blocări pe traseele de cărbune fin. Soluția nou propusă constă din introducerea în gazeificator a 25% din necesarul de cărbune mărunțit fin prin intermediul unui curent de oxigen/abur. Pe baza acestui procedeu, se realizează o instalație nouă, de dimensiuni mai mari, amplasată pe platforma industrială a firmei British Gas Westfield, în Scoția, și care trebuie să producă un gaz destinat altor scopuri decît generarea energiei; o explozie care a avut loc aici în anul 1985 a întîrziat însă concretizarea acestui proiect.

Pe baza procedeului Lurgi, care folosește ca materie primă la obținerea gazului de sinteză semiantracitul, o instalație industrială va produce 330 mii t/an amoniac în R. P. Chineză, la Shanxi.

Procedeul Winkler funcționează la presiune joasă, într-o variantă tehnologică realizată de firma Davy McKee AG, din Cologne, R. F. Germania și se bazează pe gazeificarea, în pat fluidizat, a unui cărbune reactiv (circa 10% oxigen) care duce la obținerea finală a unei cenuși cu temperatura de topire ridicată (1 000—1 300°C).

De altfel, procedeul Winkler poate folosi și cărbune de calitate inferioară, cu conținut ridicat de cenușă. Instalațiile cu capacitatea de 60 mii Nm³/h se proiectează a funcționa cu alimentare cu oxigen sau cu aer (în acest ultim caz, se folosesc 100 mii Nm³/h aer). Pentru purificarea gazelor rezultate din proces, se recurge la instalații tip Rectisol sau Selexol.

Firma Davy McKee oferă un sistem de gazeificare în pat fluidizat, care funcționează la presiune înaltă; pentru chimizarea cărbunilor mai puțin reactivi este oferit procedeul alternativ, cu gazeificatoare similare celor din procedeul Texaco. A fost elaborat, ca urmare a cercetărilor firmei Winkler, un procedeu de gazeificare la înaltă presiune, cunoscut sub denumirea de procedeul HTW (High Temperature Winkler), realizat împreună cu firma Rheinische Braunkohlenwerk (Rheinbraun) AG care poate produce atît gaz de sinteză ($CO + H_2$) cît și gaz

combustibil cu conținut energetic redus. Instalația pilot folosită la stabilirea parametrilor tehnologici ai procedeului HTW a fost recent dezafectată și înlocuită cu o instalație demonstrativă, ce are capacitatea de producție de 35—37 mii Nm^3/h gaz de sinteză, dirijat la sinteza metanolului (14 t/h); pentru aceasta se consumă 30 t/h cărbune. Presiunea de lucru a gazeificatorului este de 10 bari.

O instalație pilot, aflată în construcție, va verifica posibilitatea gazeificării cărbunelui la presiunea de 320 bari și este proiectată să producă gaz de înaltă presiune și abur pentru generarea electricității.

Procedeul Texaco este, probabil, cel mai răspîndit procedeu de gazeificare a cărbunelui și, ca atare, și cel mai cercetat. Instalațiile ce funcționează pe baza acestui procedeu trebuie să producă gaze combustibile, care să corespundă calitativ pentru gazul de sinteză necesar fabricării amoniacului, dar și pentru a fi folosite la generarea energiei.

În S.U.A., la o instalație realizată în anul 1985 după procedeul Texaco (asemenea instalații funcționează și în Japonia) sînt prezentate, ca noutăți tehnologice, unele modificări, ca: perfecționarea eliminării șlamului de cărbune din gazeificator, evitarea spumării sulfului la faza de recuperare a acestuia etc.

Firma Uhde Industries, asociată cu Texaco, a construit mai multe asemenea instalații, după tehnologia de gazeificare Texaco, dar Uhde și-a dezvoltat și un procedeu propriu de gazeificare în vacuum a reziduului și a cocsului petrolier.

Pentru gazeificarea cărbunelui, Uhde consideră reprezentativă cea de-a doua generație de instalații tip Texaco, și anume, instalație care funcționează la medie presiune și care a început a fi concretizată, tehnologic, în anul 1983. Această instalație constă din patru linii complete, una din ele fiind de rezervă, fiecare linie avînd un gazeificator propriu și faza de răcire a gazelor corespunzătoare acestuia.

Capacitatea unei linii asigură materie primă (gaz de sinteză) pentru a se obține 350 t/zi amoniac; gazeificatorul funcționează la 1 440°C și presiunea de 35,6, daN/cm^2. În aceste condiții, se consideră că instalația de amoniac va consuma 42 mil. Btu/t de NH_3 față de 46 mil. Btu/t în cazul procedeului convențional Texaco.

Procedeul Texaco a fost, inițial, testat într-o instalație pilot operată de specialiștii firmei Ruhrchemie/Ruhrkohle în R. F. Germania, iar de atunci, funcționînd continuu, instalația a fost supusă unei serii de modificări, care au stat la baza proiectării a 12 instalații industriale noi. Datele culese din experiența instalației pilot au permis elaborarea unui model matematic, pe baza căruia pot fi operate instalațiile industriale în condiții de optim economic.

În timpul testelor pe instalația pilot, a fost realizat un arzător îmbunătățit pentru arderea șlamului care mai conține particule de cărbune (60—70% din masa acestuia). În procedeul Texaco, randamentul total al instalației este de 97%, la o presiune de regim al gazeificatorului de 40 bari.

Procedeul U-Gas a fost conceput de Institutul pentru Tehnologia Gazelor (IGT) din Chicago și se bazează pe instalația și procedeul elaborate în anul 1940 și îmbunătățite ulterior. Cele mai multe modificări provin din experimentările efectuate pe o instalație pilot cu capacitatea de 30 t/zi, pusă în funcțiune în anul 1974. Procedeul utilizează o singură fază de gazeificare, cu pat fluidizat.

Conform acestui procedeu, cărbunele uscat (cu 3% apă) este introdus pneumatic în gazeificator printr-un sistem de rezervoare de alimentare. Gazele de fluidizare sînt introduse prin două puncte în gazeificator: prin conul de dispersie și printr-un ajutaj Venturi în extremitatea inferioară a gazeificatorului. Reacția de combustie a cărbunelui se petrece la temperatura de 955—1 095°C și presiunea de 3,52—35,2 daN/cm^2; temperatura depinde, esențial, de calitatea cărbunelui alimentat și este atent controlată, spre a se evita blocările masei de ardere. Presiunea se reglează în funcție de destinația gazului rezultat: cînd acesta este dirijat către instalațiile de amoniac, presiunea se reglează la 24,6 daN/cm^2.

În timpul gazeificării cărbunilor, cenușa este aglomerată cu ajutorul aerului de fluidizare, introdus în cuptor prin ajutajul Venturi, care creează o zonă cu temperatură ridicată, unde particulele fine de cenușă se aglomerează, putîndu-se astfel separa prin gravitație și îndepărta din sistem prin intermediul unui rezervor cu apă.

Gazul rezultat din gazeificator antrenează particule fine de cărbune din zona de fluidizare; acestea sînt separate într-o baterie de 2 cicloane: din primul ciclon particulele de cărbune sînt introduse în zona patului fluidizat, iar din cel de-al doilea, se trimit în zona de aglomerare a cenușei.

Procedeul U-Gas se comercializează în prezent cu aceste îmbunătățiri. O instalație cu capacitatea de 200 t/zi a fost selectată de firma Charbonage de France spre a fi construită în Franța; gazul combustibil rezultat din gazeificarea cărbunelui alimentează un boiler ce debitează abur unei instalații de amoniac. Ulterior, se are în vedere ca aceeași instalație să producă gaz de sinteză și pentru sinteza amoniacului.

Firma ANR Venture Management din S.U.A. a experimentat utilizarea cărbunilor bituminoși din Utah la alimentarea unei instalații de gazeificare tip U-Gas, instalație experimentală aparținînd firmei IGT, cu scopul obținerii gazului combustibil — materie primă — pentru fabricarea metanolului și amoniacului.

Concomitent cu aceste teste, firma IGT continuă un program propriu de experimentare pentru îmbunătățirea procedeului de gazeificare, prin adăugare de calcar, pentru a bloca compușii cu sulf rezultați în timpul gazeificării. Este testat, de asemenea, într-o instalație de dimensiuni mai mici, ce funcționează la presiunea de 34 bari, procesul de gazeificare a cărbunelui la temperaturi ridicate pentru obținerea de compuși hidrogenați ai sulfului, conținuți în cărbune și recuperarea lor, într-o schemă tehnologică cu ciclu combinat.

Procedeul Kellogg/KRW, ca și la procedeul U-Gas, folosește un gazeificator unic în linia de producție, gazeificator ce funcționează cu pat fluidizat, sub presiune. Lucrările inițiale de elaborare a procedeului au fost distribuite între 3 firme: Westinghouse Electric Corporation U. S. Department of Energy și Gas Research Institute. Firma M. W. Kellogg Co. din Houston a aderat în anul 1984 la programul celor 3 firme.

În procedeul astfel elaborat, cărbunele cu dimensiunea particulelor sub 6 mm și cu un conținut de pînă la 5% umiditate este alimentat pneumatic la partea inferioară a gazeificatorului. Oxigenul și aburul se introduc coaxial în gazeificator, împreună cu jetul de cărbune, pentru a ajunge astfel pînă în zona de combustie centrală, unde combustibilii gazoși, lichizi și solizi sînt arși pentru a genera căldura necesară procesului. În această zonă, are loc și devolatilizarea cărbunelui pentru a forma gudron.

Jetul de gaze și cărbune înlesnește și aglomerarea cenușii care intră în patul de fluidizare, de unde se îndreaptă, ulterior, pe baza densității mai mari decît a cărbunelui, spre partea inferioară a gazeificatorului.

Gazele fierbinți părăsesc gazeificatorul prin partea superioară a acestuia, se răcesc la temperatura de 705°C prin intermediul unui jet de apă, care este necesară următoarei faze tehnologice, a conversiei oxidului de carbon. Particulele solide antrenate de gazele fierbinți din gazeificator sînt separate în bateria de cicloane.

Pe baza acestui flux de fabricație, firma Kellogg a primit aprobarea licențiatorilor de a construi un gazeificator tip KRW cu diametrul de 3 m, destinat producerii gazului combustibil, cu capacitatea calorică de 1 500 $kcal/m^3$, solicitat de R. P. Chineză. În acest procedeu, gazeificatorul funcționează la presiunea de 140 daN/cm^2.

Nitrogen. nr. 161, mai/iun 1986, p. 23.

G.M.

Prelucrarea nisipurilor petrolifere

Firma Shell-Canada investește 250 mil. dolari pentru a exploata nisipurile petrolifere din zona Fort McMurroy din Canada. În prima fază a exploatării, nisipul petrolifer este transportat în vase maritime, cu capacitatea de 1 500 t pînă la baza din Albuquerque a firmei Solvay, pentru a fi prelucrate prin procedeul extracției petrolului din nisip cu apă caldă și solvenți. Această fază are caracter experimental, pentru a permite obținerea informațiilor tehnico-economice necesare realizării unei instalații industriale cu capacitatea de 375 mii t/an

bitum extras. Instalaţia industrială va fi realizată de către firmele Shell şi Solvay, cu contribuţia guvernului Canadei. Instalaţia industrială urmează a fi pusă în funcţiune în anul 1987.

Hydrocarbon, Processing, 65, nr. 9, sept. 1986, p. 37. G.M.

Obţinerea oxidului de carbon din cocs, bioxid de carbon şi apă

Obţinerea oxidului de carbon, atît de necesar multor domenii de utilizare (la obţinerea diizocianaţilor, poliuretanilor, acizilor graşi şi derivaţiilor lor, polimerilor acrilici, acidului acetic, acidului formic, acidului propanoic, fosgenului etc.), la preţuri avantajoase (competitive cu CO obţinut din gazele naturale sau din ţiţei) se poate face pornind de la cocs, CO_2 şi oxigen, ca materii prime. A fost realizată o instalaţie industrială cu capacitatea de 1 000 Nm^3/h CO al cărei proces de fabricaţie se desfăşoară în două trepte:

— în prima treaptă, se gazeifică cocsul cu un amestec de CO_2 şi O_2;

— în treapta a doua, se separă compuşii cu sulf şi CO_2 nereacţionat.

În funcţie de calitatea materiilor prime, se obţine un CO cu concentraţia de 97—98,5%, care poate fi folosit la cele mai multe sinteze organice. Avantajele acestui proces faţă de cel convenţional sînt:

— volumul gazelor vehiculate în proces este redus, ceea ce permite reducerea dimensiunilor instalaţiilor industriale; aceasta se observă dacă se compară concentraţia CO, de 90—92%, în cazul utilizării cocsului ca materie primă, faţă de 25—30%, în cazul recurgerii la gazele naturale, ca materie primă;

— reducerea numărului de faze tehnologice, deoarece faza de separare a CO nu mai este necesară.

Şi costurile de producţie sînt mai reduse, faţă de procedeul convenţional deoarece:

— selectivitatea înaltă pentru CO în procesul gazeificării cocsului reduce consumurile specifice de cocs, CO_2 şi oxigen;

— se înregistrează consumuri mai reduse de utilităţi datorită randamentelor de reacţie mai mari, în cazul cocsului.

Procesul de gazeificare a cocsului are loc în reactoare cu pat fix, la temperaturi uşor mai mari decît presiunea atmosferică. Cocsul mărunţit, la un grad de fineţe prescris, este cîntărit automat şi introdus în reactor (cu un conveior şi sistem de buncăre etanşe). Un fondant, pe bază de argilă, este dozat împreună cu cocsul contribuind la controlul temperaturii de topire a cenuşii şi la reglarea vîscozităţii zgurii.

Agenţii de gazeificare (CO_2 şi O_2) sînt injectaţi în reactor în secţiunea inferioară a acestuia, cu ajutorul unui sistem tubular de amestecare. Gazul generat circulă în contracurent cu cocsul din patul de reacţie. Gazul brut părăseşte reactorul pe la partea superioară cu o concentraţie a CO cuprinsă între 90—92%, dependentă de calitatea materiilor prime.

O anumită cantitate de particule fine de cocs sînt transportate în afara reactorului cu gazul de reacţie brut; aceste particule se separă într-un ciclon şi se recirculă în reactor, în partea inferioară a acestuia, cu un injector.

Cenuşa lichidă (zgura) se colectează în partea inferioară a reactorului şi se îndepărtează cu un sistem automat de purjare. În timpul purjării, producţia de gaz (CO) continuă.

Din ciclon, gazul brut trece printr-un scruber, unde se saturează cu apă şi se răceşte, în acelaşi timp. În această fază, se îndepărtează şi ultimele urme de praf; în final, gazul brut este răcit la aproximativ 35°C şi îndreptat spre faza de purificare. Purificarea, pentru separarea compuşilor cu sulf şi a CO_2 nereacţionat, se poate realiza cu două procedee: procedeul Amisol şi procedeul DEA. Procedeul Amisol este un proces hibrid de absorbţie-solventare. Solventul este un amestec de dietanolamină (solvent chimic) şi metanol (solvent fizic). Procesul este capabil să ducă la recuperarea tuturor compuşilor cu sulf, pînă la o concentraţie finală de 0,1 p.p.m. (vol.), iar CO_2 pînă la 5 p.p.m. (vol.).

În procedeul DEA, solventul este un amestec de dietanolamină şi apă; acest procedeu se aplică în cazul în care conţinutul compuşilor cu sulf în gazul de reacţie este de 500 p.p.m.

Parametrii tehnologici ai procesului sînt redaţi în tabelul 1, iar performanţele economice sînt prezentate în tabelul 2. Datele din cele două tabele se referă la o instalaţie industrială cu capacitatea de producţie de 6,5 t/h CO.

Oxidul de carbon obţinut din gaze naturale sau din petrol — ca materii prime — are costurile de producţie cuprinse între 70—100% din costurile prezentate în tabelele 1 şi 2.

Hydrocarbon Processing, 65, nr. 8. aug. 1986, p. 55 G.M.

Obţinerea hidrogenului pur din metanol

Se poate obţine, în condiţii industriale, hidrogen de înaltă calitate (99,999% puritate) folosind drept materie primă metanolul şi apa. Cu această puritate, hidrogenul este folosit la sinteza organică şi la tratamentul termic al metalelor. Procedeul obţinerii H_2 din metanol şi apă a fost testat în laboratoarele firmei franceze Societé Chimique de la Grande Paroisse, în colaborare cu Catalyst and Chemicals Europe. Procedeul constă în operaţionalizarea următoarelor reacţii:

$$CH_3OH \longrightarrow CO + 2H_2$$

$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$$

Purificarea hidrogenului astfel obţinut se face prin procedeul PSA (Pressure Swing Absorbtion) care duce, în final, la un hidrogen pur, pornind de la o concentraţie iniţială de 72—87%.

Gazul rezidual obţinut din reacţiile de proces este folosit ca gaz combustibil în faza de reformare.

Pînă la o puritate a hidrogenului de 72%, procesul tehnologic este echilibrat energetic; peste această concentraţie trebuie asigurată o sursă exterioară de energie. Temperatura de reacţie în convertor se menţine la 280—300°C, capacitatea de producţie a instalaţiei fiind de 2 000 Nm^3/h. Economicitatea procedeului rezultă şi din următoarele date:

— randamentul de recuperare 80%

— preţul metanolului 1,60 FF/k

Tabelul 1

CONSUMURI SPECIFICE ŞI COSTURI DE PRODUCŢIE LA OBŢINEREA CO DIN COCS, CO_2 ŞI OXIGEN, CONDIŢII S.U.A.

			Dolari/t CO
Volumul capitalului, piese de schimb, întreţinere			34
Cocs	0,36 t,	100 dolari/t	36
Oxigen	7,4 Mscf,	1,8 dolari/Mscf	13
CO_2	9,3 Mscf,	1,6 dolari/Mscf	15
Argilă	0,02 t,	40 dolari/t	1
Energie electrică	75 kWh,	0,05 dolari/kWh	4
Apă de răcire	5 Mgal,	0,2 dolari/Mgal	1
Manoperă (tehnician),	6 persoane,	35 mii dolari/om, an	4
TOTAL COSTURI DE PRODUCŢIE			108

Tabelul 2

CONSUMURI SPECIFICE ŞI COSTURI DE PRODUCŢIE LA OBŢINEREA CO DIN COCS, CO_2 ŞI OXIGEN, CONDIŢII R F. GERMANIA

			DM/t CO
Volumul capitalului, piese de schimb, întreţinere			65
Cocs	0,36 t,	300 DM/t	108
Oxigen	200 m^3,	0,16 DM/m^3	32
CO_2	250 m^3,	0,14 DM/m^3	35
Argilă	0,02 t,	100 DM/t	2
Energie electrică	75 kWh,	0,12 DM/kWh	9
Apă de răcire	18 m_2,	0,10 DM/m_2	2
Manoperă (tehnician),	6 persoane,	60 mii DM/om, ore	7
TOTAL COSTURI DE PRODUCŢIE			260

— consumul de metanol 0,62 kg/Nm³
— costul hidrogenului 1,39 FF/Nm³.
Pentru instalaţiile de mari dimensiuni, optimul economic, din punctul de vedere al consumului energetic, se situează la un randament de recuperare de 87%.

Hydrocarbon Processing, 65, nr. 7, iul. 1986, p. 45.

G.M.

Creşterea competitivităţii prin modernizarea instalaţiilor de amoniac în S.U.A.

În S.U.A., se consideră că este mai avantajos economic să se modernizeze şi să se extindă capacitatea de producţie a instalaţiilor de amoniac decît să se construiască instalaţii noi. Concluzia aceasta este cu atît mai oportună cu cît prognozele de piaţă pentru produsele finite şi pentru preţurile materiilor prime prezintă unele incertitudini.

Criteriul de bază al oricărei modernizări a instalaţiilor de sinteză a amoniacului este consumul total energetic, care, de la valoarea de 42,16 GJ/t de NH_3 la instalaţiile vechi, trebuie să se apropie de 27,4—29,5GJ/t Nh_3, cît reprezintă performanţele energetice ale instalaţiilor noi. Ca urmare a acţiunii de modernizare, se ajunge la un consum de 31,53 GJ/t NH_3 ceea ce dă posibilitatea acoperirii cu uşurinţă a cheltuielilor ocazionate de lucrările de modernizare a instalaţiilor pe seama reducerii costurilor de producţie. În S.U.A. sînt supuse procesului de modernizare aproape toate instalaţiile de sinteză a amoniacului construite în anii 1960—1977.

Nitrogen, nr. 162, iul./aug. 1986, p. 18.

G. M.

cooperare-dezvoltare

Societatea Copebras din Brazilia îşi va mări capacitatea de producere a P_2O_5 de la Cubatao de la 100 000 la 150 000 t/an, iar cea de producere a acidului sulfuric de la 400 000 la 544 000 t/an. Noile instalaţii vor intra în producţie în acest an.

Phosporus and Potassium nr. 145, sept./oct. 1986, p. 14

L.B.

În R. P. Chineză, la Quinhuangdao, societatea Dragados y Construcciones din Spania va construi un complex de îngrăşăminte care va cuprinde o instalaţie pentru fabricarea DAP, cu o capacitate de 1 600 t/zi, sau pentru fabricarea a 2200 t/zi îngrăşăminte NPK. Complexul va utiliza tehnologia pusă la punct de societatea Incro, o sucursală a societăţii Dragados.

Phosphorus and Potassium nr. 145 sept./oct. 1986, p. 14.

L.B.

Societatea Quimbrazil din Brazilia va da în funcţiune la Yacupiranga o nouă instalaţie pentru producerea a 35 000 t/an P_2O_5 De asemenea, în statul Alagoas, societatea Profertil va pune în funcţiune noi capacităţi pentru a produce în plus 50 000 t/an SSP, 70 000 t/an TSP şi 70 000 t/an MAP. Noile instalaţii vor intra în funcţiune în acest an. Capacităţile curente pentru producerea SSP şi TSP sînt de 120 000 t/an.

Phosphorus and Potassium nr. 145, sept./oct. 1986, p. 14.

L.B,

Instalaţia de fabricare a DAP a societăţii Razi Chemical Industries din Iran, care face parte din complexul de îngrăşăminte de la Bandar Khomeini, va intra în funcţiune în acest an. Ea va avea o capacitate de 800 t/zi DAP şi va încorpora o nouă tehnologie cu reactoare tubulare pusă la punct de societatea Stamicarbon.

Phosphorus and Potassium nr. 145, sept./oct. 1986, p. 15.

L.B.

Societatea Hindustan Dorr-Oliver Ltd. din India lucrează la două proiecte pentru instalaţii de DAP care vor fi amplasate în Gujarat şi Andra Pradesh. Prima face parte din complexul Sikka, va avea o capacitate de 1000 t/zi DAP şi va utiliza la început amoniac şi acid fosforic din import. A doua instalaţie va avea o capacitate de 300 000 t/an DAP şi va utiliza, de asemenea, materii prime din import.

Phosphorus and Potassium nr. 145 sept./oct. 1986, p. 15.

L.B.

Instalaţia de îngrăşăminte NPK a societăţii National Fertilizers Company of Nigeria, amplasată în cadrul complexului de la Onne, Nigeria, va intra în funcţiune în acest an. Ea va produce pînă la 1 000 t/zi îngrăşăminte mixte cu un raport variabil de substanţe nutritive.

Phosphorus and Potassium nr. 45, sep./oct. 1986, p. 15.

L.B.

Societatea Rashtriya Chemicals and Fertilizers Ltd. a încheiat un contract pentru reamenajarea instalaţiei de uree de la Trombay, cu o capacitate de 300 t/zi. Reamenajarea va permite o reducere a consumului de abur şi va reduce conţinutul de amoniac şi uree din gazele reziduale. Se vor obţine astfel o scădere a preţului de cost şi o îmbunătăţire a calităţii.

Fertilizer International nr. 237. oct. 1986, p. 3.

L.B.

În Polonia, la Kedzierzyn, va intra în curînd în funcţiune instalaţia de producere a CAN, care va avea o capacitate de 860 000 t/an. Instalaţia a fost proiectată de societatea Kaltembach-Thuring şi construită de societatea Babcock Bsh. Ag

Fertilizer Internaţional nr. 237, oct. 1986, p. 5.

L.B.

Societatea Grande Paroise a început lucrările de construcţie a unei noi instalaţii de acid azotic pentru societatea spaniolă Enfersa. Aceasta va avea o capacitate de 247 000 t/an, va intra în funcţie la sfîrşitul acestui an şi va face parte dintr-o nouă instalaţie de azotat de amoniu construită la Sagunto. Instalaţia va utiliza procedeul pus la punct de Grande Paroise, prin care se realizează un consum mai mic de materii prime şi utilităţi, o recuperare înaltă a energiei şi emisii scăzute de NO_x.

Fertilizer Internaţional, nr. 235, sep. 1986, p. 6.

L.B.

În Franţa, societatea L'Air Liquide a semnat un acord cu societatea CNES pentru construirea unei instalaţii de lichefiere a hidrogenului, la Waziers. Instalaţia va costa 200 mil. franci şi va fi alimentată de un electrolizor de 20 MW, echipat cu 8 moduli de 2,4 MW, şi de o instalaţie de reformare a gazului natural obţinut de la instalaţia de amoniac amplasată în acelaşi loc.

Information Chimie nr. 270, mar 1986, p. 71.

L.B.

În India, producţia de îngrăşăminte va creşte cu aproximativ 10% conform tabelului 1:

Tabelul 1

SITUAŢIA ÎNGRĂŞĂMINTELOR, (mii/t)

	1985/1986		1984/1985	
	producţie	import	producţie	import
Îngrăşăminte totale, din care	14 407	6 067	13 098	6 856
Uree	7 461	2 828	6 688	3 686
DAP	892	1 750	894	1 620
SSP	2 136	—	1 898	—
Potasă	—	1 490	—	1 425

Fertilizar Internaţional nr. 237, oct. 1986, p. 5

L.B.

BIOTEHNOLOGIE

Conversia microbiană

B. Cercetări de avangardă

Desfăşurarea cercetărilor în domeniul biotehnologiei sînt, de o mare complexitate, datorită faptului că ele trebuie să descifreze una dintre cele mai complicate funcţiuni ale materiei vii, autoreglarea. Şi integralitatea şi echilibrul dinamic vor fi implicate şi considerate, dar, datorită faptului că biotehnologiile (oricît de diverse ar fi ele) sînt totuşi tehnologii, aspectul cel mai caracteristic rămîne autoreglarea, trăsătură care constituie punctul de cea mai pregnantă superioritate pe care sistemele vii îl manifestă faţă de sistemele chimice. Aservirea sistemului viu faţă de exigenţele tehnologiei nu se poate face decît prin această autoreglare. Deturnarea metabolismului unei fiinţe de natura satisfacerii propriilor nevoi fiziologice la cea a satisfacerii unora tehnologice pe care să le confunde cu cele proprii nu se poate face decît trecînd de bariera de siguranţă a sistemului său informaţional. Pentru aceasta, este nevoie să se producă în acest sistem alterările corespunzătoare (rupînd o verigă din lanţul informaţional sau substituindu-i o alta, convenabilă). Desigur, acest lucru nu este nici uşor, nici lipsit de consecinţe surprinzătoare (care uneori chiar deservesc procesul, scăpînd de sub control). Realizarea acestui deziderat implică anumite legi, a căror căutare constituie, de fapt, obiectul acestor cercetări. R. F. Germania a realizat încă din 1983 două proiecte de cercetare în trei staţiuni: unul pentru bioconversia anaerobă a gunoaielor la München şi la Regensburg şi un al doilea de bioconversia metanogenă bifazică la Regensburg. Primul proiect, realizat în cele două staţiuni, urmăreşte mai multe obiective considerate în raport cu necesităţi practice. Se urmăreşte, în primul rînd, efectul regimului termic asupra ritmului şi valorii bioconversiei metanogene anaerobe, pornind de la faptul că amorsarea, desfăşurarea şi declinul acestui proces de bioconversie au determinanţi termici. În paralel cu aceasta, se mai urmăreşte stabilizarea şi creşterea gradului de securitate sanitară a acestor reziduuri menajere municipale, astfel încît să li se asigure o introducere dirijată în bioconversie fără pierderile implicate de procesele naturale spontane, de randament scăzut, şi necontrolabile. Se tinde spre obţinerea unui control întru cît, în lipsa acestuia, procesele pot evolua spre o insecuritate sanitară de natură să pericliteze sănătatea celor care lucrează în acest domeniu şi apare riscul unei poluări microbiene a mediului, contaminarea reţelei hidrografice avînd urmări grave pentru sănătatea publică şi pentru sănătatea mediului (prin inducţia unor dezechilibre ecologice, de natură să antreneze consecinţe incalculabile).

Se urmăreşte de asemenea determinarea randamentului maxim al acizilor volatili la nămolurile din reţeaua de canalizare, la dejectele porcine, la bălegarul de vite şi reacţia nămolurilor de canal la şocul de încărcare. Fermentaţia acidogenă a diferitelor tipuri de resturi s-a dovedit în mare măsură dependentă de compoziţia acestora, astfel încît un plus de informaţie în acest sens se impune, luînd în considerare rolul fermentaţiei acidogene în secvenţa de procese a biogenezei metanice. S-a urmărit evaluarea influenţei adaosurilor nutritive şi a dezinfectanţilor asupra metanogenezei. În general, suplimentarea unor resturi cu anumite adaosuri, le conferă anumite calităţi de medii de cultură, care antrenează dezvoltarea anumitor procese de bioconversie, existînd astfel posibilitatea dirijării procesului de transformare în sensul dorit prin suplimentarea cu nutrimentul adecvat. De aici rezultă necesitatea de a avea şi controlul în asemenea situaţii. Adaosul dezinfecţiilor, constituie o problemă delicată, deoarece aceştia pot produce o sterilizare totală, cu abolirea consecutivă a tuturor posibilităţilor de bioconversie. Dacă acest lucru ar putea să pară de dorit înaintea unei însămînţări pentru a instaura numai populaţia dorită, nu acelaşi lucru s-ar putea spune după însămînţare, cînd respectiva populaţie ar prezenta riscul cel puţin al unei inhibiţii de proliferare (dacă nu chiar riscul dispariţiei). Acest lucru ar lungi în mod neeconomic faza de lag, cu mărirea corespunzătoare a timpului de retenţie. Este deci de dorit ca în acest sens dezinfectantul să prezinte o selectivitate convenabilă astfel încît să se realizeze prin aplicarea sa o eliminare selectivă a populaţiilor neeconomice, în favoarea celor cu valoare economică. De asemenea, prin aplicarea unei doze convenabile, acest efect urmează să nu interfere în mod negativ cu viteza de creştere şi multiplicare a populaţiilor avantajoase pentru procesul biotehnologic considerat. Realizarea acestui proiect este asigurată de Universitatea şi Institutul Botanic din München pentru prima staţiune şi de către Universitatea din Regensburg, Departamentul de Microbiologie. Cercetarea a început în 1979 şi este finanţată de Ministerul Federal al Cercetării şi Tehnologiei al R.F.G. cu un fond de 730 000 $ (S.U.A.). Această cercetare a dus la următoarele rezultate mai importante. Lucrîndu-se în regim anaerob mezofil şi termofil cu noroaie din reţeaua de canalizare, se constată că ultima condiţie se asociază celei mai mari toleranţe la şocul de încărcare, acest fapt dovedind capacitatea populaţiei microbiene de a face faţă unei creşteri a sarcinii prin ridicarea nivelului activităţilor metabolice (aşa cum se întîmplă atunci cînd temperatura creşte). Dacă se lucrează în sistem discontinuu, prin adaos de noi cantităţi de noroi de canal la 10 h, în regim termofil se obţine un efect de creştere a securităţii sanitare, prin eliminarea unor patogeni notorii cum ar fi *Salmonella tyhimurium*, care prezintă o foarte pronunţată termosensibilitate, efectul letal fiind pentru aceste microorganisme total, în regim termofil. De asemenea, au fost investigate efectele diferitelor antibiotice, substanţe promotoare de creştere şi dezinfectante, din punctul de vedere al digestiei nămolurilor de canal şi al producţiei metanogene. A fost stabilit, în acest fel, mecanismul de acţiune al lasolocidului şi monezinei în culturi pure de microorganisme de tip metanogen (de fapt, cele care acţionau în procesul digestiei metanogene a nămolurilor de canal cu care s-a lucrat). S-au măsurat efluxurile ionilor de sodiu şi potasiu din celulele care au fost tratate cu antibiotic. Au fost determinate vitezele maxime de stabilire a randamentelor de formare a acetatului şi propionatului în procesul de digestie a nămolurilor din reţeaua de canalizare, dejectelor porcine şi bălegarului de vite. În scopul stabilirii mecanismului de degradare cooperativă a substratului de către diferite microorganisme, s-au izolat mai întîi culturi pure din diferite microorganisme de tip metanogen din nămolurile din reţeaua de canal şi apoi au fost asociate în coculturi, urmărind eficienţa metanogenă a acestor asociaţii; după cum se observă, s-au realizat tentative de modelare a procesului natural, în scopul stabilirii rolului fiecărui component al biosistemului încît, în mod dirijat (şi desigur în secvenţialitatea unui program), să se poată interveni prin stimulare şi reprimare a populaţiilor potrivite, încît să se obţină efectul practic maxim.

Acest prim proiect constă din cercetări de biochimie, microbiologie, ecologie, epurare biologică etc. îmbrăţişînd aspecte dintre cele mai profunde cum ar fi cercetări biochimice la nivel molecular cu determinări metabolice, fiziologice sau, de exemplu, cercetări ecologice prin sinteză parţială dirijată de ecosisteme artificiale. Cel de-al doilea proiect de cercetare îşi propune studiul metanobiogenezei bifazice din punctul de vedere al realizării de bioreactoare specifice degradării deşeurilor, în scopul cedării de energie şi al tratării apelor menajere (epurare). Această cercetare este realizată de Fraunhoter Institut für Grenzfächen und Bioverharenstechnik. Reactoarele în care au loc procese bifazice, cum este cazul metanogenezei, ridică problema diferenţelor dintre procesele care au loc în cele două faze şi care, avînd fiecare altă desfăşurare, necesită alte condiţii concrete de lucru. Acest lucru nu ridică probleme deosebite în cazul unor parametri cu regim variabil de-a lungul unui proces (temperatură, presiune, *p*H etc.), dar impune multă atenţie atunci cînd se pune problema geometriei vasului de reacţie, fiind cunoscut faptul că, în

privinţa reactoarelor, cu atît mai mult a bioreactoarelor, evoluţia multor factori este în mod masiv controlată de geometria vasului, în acest fel realizîndu-se unul dintre cele mai eficiente mijloace de dirijare şi control al proceselor care au loc într-un sistem la un moment dat. De obicei, importanţa geometriei reactorului cade în categoria problemelor din urgenţa a doua, constituind o problemă de optimizare, stabilirea principalilor parametri ai procesului aducînd procentele hotărîtoare pentru adoptarea sau eliminarea procesului. Acest lucru este, într-un fel normal, în cazul proceselor aşazis simple, care în mod aparent decurg într-o singură etapă (sau mai corect, care manifestă o evoluţie relativ unitară pe tot parcursul desfăşurării lor).

În cazul proceselor cu evoluţie bifazică, însă, desfăşurarea primei faze a procesului are loc cu stabilirea unor condiţii (a unui regim) care, de cele mai multe ori, devin un cadru inadecvat desfăşurării celei de-a doua faze, ceea ce se reflectă în anumiţi indicatori globali (cum ar fi conversia totală, debitul reactanţilor la ieşire etc.). Pentru a putea înţelege legăturile şi legile dezvoltării acestor procese bifazice (metanogene) au fost făcute şi comparate între ele experienţe de conversie metanogenă în reactoare mono- şi bifazice. Experimentările asupra digestiei metanogene au fost executate în reactoare de tip turn, cu un volum de lucru de peste 50 l, avînd geometrii identice. Substratul folosit constă din diferite tipuri de zaharuri şi proteine, concentraţia totală a amestecului ajungînd la 8% (W/V). Este vorba în realitate, nu de amestecuri oarecare ci de scheme de medii în care s-au considerat pe rînd şi s-au combinat anumite variaţii ale structurii zaharurilor şi proteinelor, inclusiv variaţia în raport cu acestea a însuşi raportului C/N. Au fost, de asemenea, considerate elementele de structură minerală (salină) ale acestor amestecuri (de fapt, medii de fermentaţie). În urma acestor studii, s-a ajuns la încărcări de substanţă organică uscată (organic dry substance — O.D.S.) de 3 kg/m³/zi la sistemul într-o singură etapă şi 12—15 kg ODS/m³/zi în cazul sistemului în două etape. Acest fapt are o importanţă deosebită pentru că unul din cele mai critice elemente ale procesului este tocmai şocul sistemului de conversie la încărcare, ţinînd seama şi de complexitatea agentului bioconversor (un ansamblu de populaţii microbiene). A fost examinat domeniul căilor metabolice ale reacţiilor care au loc în sistemul de conversie metanogenă în două faze, analizînd bilanţul global al carbonului în proces şi produşii intermediari formaţi în etapa acidogenă a procesului. S-au realizat ample studii metabolice de corelaţie între structurile intrate în proces şi cele formate pe parcursul său. Identificarea metaboliţilor a dus şi la identificarea unora foarte caracteristici (dacă nu chiar în exclusivitate) pentru anumite specii bacteriene. Obligativitatea şi importanţa pentru proces a acestor metaboliţi, a dus la izolarea microorganismului producător din mediu. Identificarea şi caracterizarea metabolică a acestora au însemnat îmbogăţirea cunoştinţelor asupra desfăşurării procesului. Identificarea bacteriilor a fost urmată de folosirea lor în cultură pură în procesele metanogene cu studiul variaţiei randamentului individual de transformare a substratului în funcţie de mai mulţi factori (compoziţia mediului, fenologia microorganismului, parametrii de lucru). Aceste studii au fost efectuate în paralel cu experimentări în bioreactoare în cele două sisteme de fermentaţie metanogenă (mono- şi bifazic), astfel încît a fost posibilă evaluarea fiecărui factor responsabil de evoluţia conversiei metanogene a substratului. Experimentele de sinteză, realizate prin considerarea tuturor factorilor studiate au dus la noi prototipuri de bioreactoare cu geometrie adecvată procesului bioconversiei metanogene.

Proiectul olandez îşi propune studiul biochimiei şi ecologiei bacteriilor metanogene. Deşi limitat la regnul bacterian, proiectul implică două domenii dintre cele mai largi—biochimia şi ecologia. Din punct de vedere biochimic, se urmăreşte elucidarea căilor metabolice ale formării metanului, considerînd, pe cît posibil, toate enzimele şi coenzimele răspunzătoare de felul în care decurg reacţiile biochimice respective. Din punct de vedere ecologic, prin valorificarea elementelor biochimice şi pe baza achiziţiilor teoretice comportate de acestea, se trece la studierea sistematică şi explicarea rolului diferitelor bacterii metanogene componente ale unor ecosisteme, cum ar fi rumenul şi intestinul ierbivorelor rumegătoare, noroiul (mîlul) noroaiele din bioreactoarele anaerobe şi din piloţii de producere a biogazului. Aceste studii au fost completate cu cercetarea relaţiilor specifice dintre diferitele populaţii bacteriene metanogene. Întregul program este susţinut de Organizaţia Olandeză pentru Dezvoltarea Cercetării Fundamentale (ZWO) şi Universitatea din Nijmegen şi avea un buget iniţial de 330 000 $ (S.U.A.)/an. Proiectul a început în 1975 (avînd deci un trecut de cercetare de peste 10 ani). Realizarea lui este asigurată de Universitatea din Nijmegen, Facultatea de Ştiinţe, Departamentul de Microbiologie. În afara rezultatelor şi dezvoltărilor practice, proiectul are şi unele rezultate de nivel teoretic, de mare importanţă, cum ar fi indentificarea, dintre coenzimele enzimelor metanogene, a factorului F_{342} cu 7-metilpterina ca principal component. S-a acordat atenţie compusului datorită rolului său important în metanogeneza CO_2 — dependentă. Deosebit de interesant este faptul că dezvoltînd o biosinteză radicalică, unele microorganisme de tip metanogen evoluează de la tipul fundamental (conversia CO_2) la biosinteze intermediare, care au ca puncte de plecare metanol sau acid acetic. De asemenea, se fac precizări asupra coenzimei MF_{430} implicată în etapa metanogenă finală (reducătoare). Coenzima conţine, printre altele, un derivat porfirinic de nichel o tetrahidrolumazină şi o aşa-numită coenzimă M ($HS\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}SO_3H$). Această structură, împreună cu o plasare anizotropă a complexului enzimă-coenzimă în membrană, permite o reducere vectorială în procesul metanogen şi permite astfel stabilirea unor forţe motoare a protonilor şi a sintezei ATP. Au fost stabilite structurile corinoidelor bacteriene metanogene. Participă la aceste procese şi o enzimă care conţine cobalamină. Aceasta realizează reducerea CH_3OH în *Methanosarcina barkeri*. Radicalul metilic este transferat coenzimei M şi MF_{430}. Au fost purificate numeroase enzime şi coenzime implicate în aceste procese (metanogene). Este remarcabilă stabilirea corelaţiei bacteriilor metanogene cu ciliatele producătoare de hidrogen din flora şi fauna ruminală. Întrucît bacteriile sînt asociate suprafeţei ciliatelor, se demonstrează caracterul episimbiotic al asociaţiei. Ciliatele anaerobe intestinale conţin bacterii metanogene ca endosimbionte. Aplicarea practică a acestor rezultate este dirijată, în principal, spre o aplicare în piloţii industriali de purificare şi conversie a materialelor reziduale solide, cu sinteză de biogaz, folosind sistemul ruminal de ciliate.

Intern. Bioenergy Directory Handbook, 1984.

M.Z

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Echilibrele chimice în sistemul Ga—H—Cl. Pe baza datelor experimentale şi a cercetării echilibrelor chimice în sistemele Ga—HCl şi Ga—Cl s-a calculat compoziţia de echilibru a fazei gazoase în sistemul Ga—H—Cl şi au fost determinate caracteristicele termodinamice ale sistemului. S-a stabilit că în intervalul temperaturilor de 600—850 K, în sistemul Ga—H—Cl, în afară de Ga lichid, mai apare o fază condensată, cu o compoziţie complexă, variabilă.

VORONIN, V. A., PROHOROV, V. A., CIUB, M., GOLIUSOV, V. A. şi LUCICA, L. N., Izv. Akad. Nauk, Neorg. Materiali, **22**, nr. 9, sept. 1986, p. 1453—1456.

G.G.

Entalpiile soluţiei de uree în amestecuri apă—alcanol. S-au măsurat entalpiile soluţiei de uree în amestecuri binare de izopropanol, sec-butanol şi etoxietanol cu un mare conţinut de apă. Soluţiile din amestecurile binare de izopropanol + apă şi etoxietanol + apă prezintă maximul endotermic la 8 şi, respectiv, 4 mol % alcanol. S-au calculat coeficienţii de interacţiune ai perechilor entalpice pentru interacţiunile între uree şi alcanol şi s-au discutat în legătură cu coeficienţii pentru interacţiunile între uree şi alţi neelectroliţi şi între N, N-dimetilformamidă şi mai mulţi neelectroliţi. Există o corelaţie liniară între coeficienţii de interacţiune a perechilor şi modificările capacităţilor calorice la hidratarea neelectroliţilor şi, de asemenea, cu entalpia de hidratare hidrofobă a alcanolilor.

PIEKARSKI, H. şi SOMSEN, G., Can. J. Chem., **64**, nr. 9, sept. 1986, p. 1721—1724.

T.S.

Viscozităţile suspensiilor apoase diluate ale montmorilonitului şi caolinitului. S-au măsurat viscozităţile şi densităţile suspensiilor apoase diluate de caolinit de sodiu (25°C), montmorilonit de sodiu (25—55°C) şi amestecurilor de caolinit de sodiu/montmorilonit de sodiu (25°C). Rezultatele măsurătorilor la 25°C în funcţie de ecuaţia lui Einstein au condus la concluzia că particulele coloidale ale acestor argile nu sînt sferice şi că montmorilonitul este o argilă care se gonflează. Viscozităţile sistemelor mixte ale argilelor sînt în concordanţă cu un model simplu de aditivitate. Efectul temperaturii asupra viscozităţilor suspensiilor de montmorilonit confirmă presupunerea că agregarea particulelor de argilă scade cu creşterea temperaturii.

KASPERSKI, K. L., HEPLER, C. T., HEPLER, L. G., Can. J. Chem., **64**, nr. 9, sept. 1986, p. 1919—1924.

T.S.

Proprietăţile de transport ale sistemului membrană schimbătoare de cationi — electrolit apos. În lucrări precedente, autorii au determinat experimental şase elemente ale matricei de conductanţă (coeficienţii fenomenologici), folosind sisteme membrană schimbătoare de ioni amfoteră — electrolit apos, şi au discutat proprietăţile membranei în termenii matricei de conductanţă. Toate proprietăţile de transport în aceste sisteme ar putea fi explicate în termenii celor şase elemente. Aceasta indică că şase coeficienţi fenomenologici sînt necesari pentru caracterizarea unui sistem membrană — electrolit apos. Ca urmare, era de interes să se determine coeficienţii fenomenologici folosind o varietate de membrane şi să se înţeleagă în ce măsură coeficienţii reflectă caracterele membranei. În prezenta lucrare, autorii au studiat proprietăţile de transport ale unui sistem membrană schimbătoare de cationi — soluţie apoasă de clorură de sodiu. Membrana folosită a fost din copolimer stiren sulfonat—divinilbenzen, codat Neosepta C66-5T. Concentraţia sării a fost de 10^{-1} mol·dm^{-3}, pe o parte a membranei, şi a variat între 10^{-3} la 10^{-2} mol·dm^{-3}, pe cealaltă parte. Au fost determinate cele şase elemente ale matricei de conductanţă şi au fost discutate proprietăţile membranei în termeni de conductanţă. S-a constatat că toate elementele matricei de conductanţă au fost pozitive, deosebindu-se de cele în sistemul membrană schimbătoare de ioni amfoteră — soluţie apoasă de clorură de sodiu, unde două elemente au fost nedative. Conductanţa ionică electrică a fost mult mai mare decît conductanţa ionică difuzională. Coeficientul de cuplare ion—solvent a fost mult mai mic decît coeficientul de cuplare interionică, deşi conductanţa electroosmotică a fost mai mare decît conductanţa membranei. Aceste fapte indică importanţa coeficienţilor de încrucişare în procesul în membrană.

NAGATA, Y., KOHARA, K., YANG, W., YAMAUCHI, A. şi KIMISUKA, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., **59**, nr. 9, sept. 1986, p. 2 689—1 693.

E.B.

Despre parametrul Warburg al electrodului de Ag/AgI. Se discută posibila proveniență a deviaţiilor frecvente ale valorilor calculate pentru parametrul Warburg al electrodului de Ag/AgI de la cele experimentale. Urmărind condiţiile posibile ale apariţiei impedanţei clasice Warburg în AgI solidă, se sugerează că impedanţa Warburg medie a electrodului de Ag/AgI ar putea fi considerată ca o sumă a impedanţelor Warburg în serie, una în faza solidă, iar cealaltă în faza de soluţie. În afară de aceasta, se discută influenţa adsorbţiei controlate de difuziune a ionilor I^- în paralel cu transferul de ioni controlat de difuziune asupra valorilor obţinute experimental ale parametrului Warburg. Autorii propun o abordare teoretică a analizei impedanţei Warburg a electrodului de Ag/AgI, abordare care diferă de cele utilizate anterior.

KVASTEK, K. şi HORVAT, V., Croat. Chem. Acta, **59**, nr. 4, 5 noiem. 1986, p. 853—865.

A.W.

Influenţa condiţiilor experimentale asupra răspunsului voltametric ciclic la electrozii cu strat multiplu superficial modificaţi. I. Efectul grosimii peliculei, al temperaturii şi al vitezei de baleiaj. În cursul unui studiu al electrozilor modificaţi cu tetracianochinodimetan, poli(vinilferocen) şi $Ni^{II}Fe^{II/III}(CN)_6$ sînt trecute în revistă condiţiile experimentale care afectează viteza transportului de sarcină, adică modul cum grosimea peliculei de suprafaţă, temperatura şi viteza de baleiaj influenţează răspunsul voltametric ciclic. Variaţia acestor trei parametri studiaţi permite urmărirea tranziţiei de la comportarea de suprafaţă (strat subţire) de cea de difuziune. În conformitate cu teoria, caracterul răspunsurilor voltametrice ciclice este determinat înainte de toate de relaţia dintre grosimea peliculei şi distanţa transportului de sarcină în cursul unei experienţe. În afară de viteza de baleiaj, aceasta din urmă depinde de coeficientul de difuziune al transportului de sarcină, care creşte cu temperatura într-un mod caracteristic pentru procesele care necesită activare. Forma voltamogramelor ciclice este afectată şi de alţi factori, ca interacţiunea punctelor redox între ele, cu solventul şi/sau cu ionii opuşi; variabilitatea acestor factori cu temperatura trebuie de asemenea luată în consideraţie.

INZELT, GY., Acta Chim. Hung., **122**, nr. 3—4, iul.-aug. 1986, p. 187—202.

A.W.

Adsorbţia dodecilsulfatului de sodiu pe interfaţa pesticid/soluţie apoasă. Autorul a studiat influenţa pesticidelor de tip acetanilidă asupra adsorbţiei dodecilsulfatului de sodiu (SDS) şi a formării de micelii. Pesticidele micşorează concentraţia formării de micelii a SDS, gradul de micşorare a concentraţiei micelare variind cu structura substanţelor model. Necesarul de suprafaţă al moleculei de SDS creşte în prezenţa pesticidelor polare, ceea ce se poate explica prin interacţiunea pe interfaţă dintre SDS şi grupele polare ale pesticidului. În cazul unor probe cu raporturi diferite de pesticid: xilen, în soluţia de SDS, concentraţia formării de micelii creşte cu proporţia de xilen.

HASZNOS, M., Magy. Kém. Folyóirat, **92**, nr. 10, oct. 1986, p. 462—467.

A.W.

Eteroadagularea solului de hidr oxid de crom(III) şi a oxidulu de aluminiu grosier—dispersat. Autorii au studiat eteroadagularea solului de hidroxid de crom (III) marcat cu izotopul de ^{51}Cr şi a oxidului de aluminiu grosier-dispersat, pentru diferite cantităţi de oxid de aluminiu, concentraţii ale solului, temperaturi şi concentraţii de electrolit. Eteroadagularea solului de hidroxid de crom(III) şi a oxidului de aluminiu

poate fi descrisă prin reprezentarea Langmuir. Cantitatea legată la echilibru şi viteza procesului cresc cu concentraţia electrolitului. Influenţa temperaturii este foarte mică. Dependenţa constantei de viteză de concentraţia electrolitului poate fi bine interpretată pe baza teoriei DLVO, care se referă la interacţiunea dintre particulele din sol.

NAGY, M. N., MÁDI, I. şi PÁRKÁNYI-BERKA, M., Magy. Kém. Folyóirat, **92**, nr. 10, oct. 1986, p. 443—446.

A.W.

Constantele relative de viteză ale atomilor de oxigen, $O(^3P)$ cu diferiţi compuşi nesaturaţi gazoşi la temperatura camerei. Este propusă o metodă simplă pentru măsurarea constantelor relative de viteză de interacţiune între atomii de oxigen, $O(^3P)$ şi hidrocarburi nesaturate. S-a utilizat fotoliza aerului la 147 nm pentru producerea atomilor $O(^3P)$. În prezenţa 1,2-butadienei, aceştia conduc la formarea propenei, printr-o reacţie cantitativă. Adăugînd un alt aditiv şi urmărind formarea propenei în funcţie de raportul aditiv/1,2-butadienă se pot estima valorile absolute ale diferitelor constante de viteză. Acestea au fost măsurate pentru 19 aditivi şi s-a constatat că valorile lor cresc cu numărul de substituenţi la dubla legătură. De asemenea s-a găsit că există o corelaţie bună între constantele de viteză şi potenţialele de ionizare.

DESLAURIERS, H. şi COLLIN, G. J., Can. J. Chem., **64**, nr. 9, sept. 1986, p. 1925—1929.

T.S.

Cercetarea cinetică a dehidrociclizării n-hexanului pe un catalizator de oxid de crom—oxid de aluminiu. II. Măsurători cinetice în reactor diferenţial cu circuit şi modelarea matematică a desfăşurării reacţiei. Dehidrociclizarea *n*-hexanului la benzen pe catalizatori de Cr_2O_3/Al_2O_3 este o reacţie de aromatizare de înaltă selectivitate. În cadrul cercetării aspectelor de tehnica reacţiei, deosebită însemnătate revine modelării matematice a cineticii reacţiei. În continuarea cercetărilor lor, autorii au studiat cinetica dehidrociclizării *n*-hexanului cu un catalizator de oxid de crom—oxid de aluminiu promotat cu potasiu (20% masice Cr_2O_3 şi 4% masice K_2O pe γ-Al_2O_3), în domeniul de temperaturi de 750—850°C, sub presiune normală, într-un reactor diferenţial cu circuit intern (reactor lipsit de gradient). Deoarece la o evaluare a parametriilor pot fi luate în consideraţie numai componente măsurate cu siguranţă, la baza calculelor s-a ales un model mecanistic care consideră că formarea benzenului este o reacţie catalitică consecutivă prin intermediul *n*-hexenelor şi care include cracare necatalitică a *n*-hexanului la hidrocarburi cu catene scurte. Pentru vitezele reacţiilor implicite au fost stabilite relaţii. Constantele cinetice şi constantele de adsorbţie conţinute în modelele propuse au fost stabilite pentru fiecare temperatură ţca parametri ai unei probleme de regresie neliniare, drept variabile de regresie fiind alese concentraţiile la ieşirea din reactor, care, în mod implicit, depind de constantele de viteză. Prin aceasta, parametrii căutaţi rezultă ca estimări implicite ale celor mai mici pătrate. Potrivirea modelelor de reacţie arată că în domeniul investigat trebuie excluse acţiuni de stînjenire ale componentelor reacţiei. În schimb, trebuie ţinut seamă de reversibilitatea reacţiilor de dehidrogenare în reactoare.

SAFFERT, W., GRÜNERT, W., SEHELLONG, W., ANDERS, K. şi NOWAK, S., Chem. Tech. (Leipzig), **38**, nr. 11,noiem. 1986, p. 472—475.

E.B.

Cinetica de complexare a galiului cu picramină M în medii hidroorganice. S-a cercetat cinetica procesului de complexare a galiului cu picramină M în medii hidroorganice, conţinînd dimetilformamidă (DMFA) şi acid acetic. S-a stabilit că reacţia este dimoleculară, avînd loc formarea unui complex la un raport galiu : solvent = 1:1. Creşterea conţinutului de DMFA în soluţia de complexare pînă la 80% duce la creşterea randamentului de formare a complexului. Indtroducerea în mediul de complexare a unui adaos de acid acetic duce la o creştere importantă a vitezei de complexare a galiului cu picramină M.

MATVEET, I. A., PETROVA, T. V., POGONIN, V. I. şi SAVVIN, S. B. J. Analit. Him., **41**, nr. 9, sept. 1986, p. 1576—1579.

G.G.

Cinetica întăririi grăsimilor şi compararea diverşilor catalizatori. Acordîndu-se consideraţia specială izomeriei cis-*trans*, s-a studiat hidrogenarea selectivă a materiilor prime vegetale grase, într-o autoclavă prevăzută cu sistem de agitare, în condiţii izoterme, controlate cinetic, şi presiune constantă a hidrogenului. Catalizatori diferiţi, ca nichelul, paladiul, platina şi rodiul pe cărbune, precum şi cromitul de cupru, au manifestat deosebiri mari în privinţa activităţii şi selectivităţii, comportîndu-se în schimb foarte asemănător în privinţa formării izomerilor *trans*. S-a putut demonstra că majoritatea acidului elaidic (trans) se formează în cursul saturării acidului linoleic la acid monoenoic. Măsurători cinetice efectuate pe sistemul ulei de soia/cromit de cupru au arătat că presiunea hidrogenului exercită influenţa cea mai mare asupra selectivităţii şi repartiţiei izomerilor. Toate fenomenele observate în sistemul de reacţie au putut fi descrise utilizînd un model Langmuir-Hinshelwood modificat. Cu ajutorul acestui model se calculează valori ale concentraţiilor, care concordă bine cu cele măsurate pentru uleiuri mult diferite, ca uleiul de rapiţă, de măsline, de soia, de floarea soarelui şi de spin.

MÜNZING, M., KUT, O. M. şi GUT, G., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **88**, nr. 10, oct. 1986, p. 387—391.

A.W.

Studiul reacţiei fotocatalitice a metanolului cu apa pe catalizator TiO_2 saturat cu Rb şi Pd. Selectivitatea produseilor reacţiei fotocatalitice a metanolului cu apa suferă o modificare radicală prin adiţia cationilor metalelor alcaline la catalizatorii TiO_2 saturaţi cu Rb sau Pd. În reacţia cu catalizatori care nu conţin cationi ai metalelor alcaline, produsele principale sînt H_2 şi dimetoximetan, în raportul 1:1. Cînd se adaugă cationi ai metalelor alcaline la catalizatori, produsele sînt H_2, metilformat şi CO_2. Rolul cationilor metalelor alcaline este de a stabiliza produsele intermediare sub forma unui format adsorbit în locul formaldehidei, ceea ce produce modificarea selectivităţii de la dimetoximetan la metilformat.

NAITO, A., Can. J. Chem., **64**, nr. 9, sept. 1986, p. 1795—1799.

T.S.

Transformările *n*-pentanului, *n*-hexanului şi benzenului pe zeoliţi cu conţinut ridicat de silice, impregnaţi cu metale din grupa a VIII-a. S-a cercetat activitatea catalizatorilor pe bază de zeoliţi silicioşi (raportul SiO_2/Al_2O_3 = 33 şi 83), impregnaţi cu soluţii de săruri ale metalelor din grupa a VIII-a (Pd, Rh, Ru, Ir şi Ni) în reacţiile de transformare ale *n*-pentanului, *n*-hexanului şi benzenului. S-a stabilit că toţi catalizatorii cercetaţi sînt deosebit de activi în reacţiile de cracare şi de hidrogenoliză ale hidrocarburilor arătate. Catalizatorii cu conţinut de rodiu şi iridiu manifestă o activitate foarte ridicată în reacţia de hidrogenare a benzenului.

GARANIN, V. I., MIRONOVA, I. L., FOMIN, A. S. şi MINACEV, H. M. Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Him., nr. 8, aug. 1986, p. 1732—1736.

G.G.

Hidratarea eterogenă a acrilonitrilului pe catalizatori din oxid de metal în fază lichidă. Acrilonitrilul (AN) este o moleculă organică reactivă prezentînd legături nesaturate reactive: o triplă legătură C≡N şi o dublă legătură C=C, din care cauză mulţi compuşi rezultă prin reacţii de adiţii la AN. De exemplu, o moleculă de apă poate fi uşor adiţionată la cele două grupe funcţionale, în mediu fie acid, fie bazic. A fost observată de asemenea o cataliză eterogenă, cu oxizi de metal, la hidratarea AN, şi rezultă aceleaşi produse ca în cazul hidratării omogene, cu acid—bază, din care cauză se consideră că abilităţile catalitice (activitatea de hidratare şi selectivitatea) pot fi corelate cu proprietăţile de acid—bază ale catalizatorilor din oxizi de metale solizi. În studiul lor, autorii au urmărit găsirea unei corelaţii între comportarea catalitică a diferiţilor oxizi de metale şi proprietăţile de acid—bază solide pentru a putea confirma în ce măsură mecanismul hidratării în fază lichidă a AN poate fi aplicat la reacţia de cataliză eterogenă acid—bază. Pe baza rezultatelor obţinute se conclude că hidratarea în fază lichidă a AN pe catalizatori din oxizi de metale este o reacţie catalizată acid—bază şi că centrele active sînt probabil grupate OH acide sau bazice

pe suprafaţa oxidului de metal. Catalizatorii din oxizi de metal folosiţi pentru hidratarea în fază lichidă a AN pot fi clasificaţi în două grupe cu privire la formarea acrilamidei: grupa A, care cuprinde oxizii ce produc acrilamidă cu o selectivitate 100%, şi grupa B, care cuprinde oxizii ce produc trei specii de produse: acrilamidă, etilencianhidrină şi bis (2-cianoetil)eter. A fost observată o bună corelaţie între abilităţile la hidratare (activitate şi selectivitate) a AN pe catalizatori din oxizi de metale şi proprietăţile acid—bază pe catalizatori. Activitatea catalitică a catalizatorilor este proporţională cu numărul de centre acide la $pKa \leqslant +4,8$ sau de centre bazice la $pKa \leqslant +9,3$, pentru cele două grupe, A şi B. O tărie moderată ($3,3 \leqslant pKa < 9,3$) este eficientă pentru hidratarea în fază lichidă a AN. Valorile punctului echi—acid—bază ale catalizatorilor de oxizi de metale din grupa A au fost sub 7 şi conversia catalitică creşte la descreşterea acestor valori, iar pentru oxizii de metale din grupa B, valorile au fost peste 7, şi activitatea catalitică creşte cu creşterea valorilor. Au fost observate două stări de adsorbţie legate fie de grupa ciano, fie de grupa vinil a AN.

SUGIYAMA, K., MIURA, H., NAKANO, Y., SEKIWA, H. şi MATSUDA, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, nr. 10, oct. 1986, p. 2983—2989.

E.B.

Cercetarea stării cobaltului din catalizatorii pe bază de SiO_2 asupra activităţii catalitice în procesul de hidrogenare a CO. S-au cercetat interacţiunea carbonilului de cobalt, $Co_2(CO)_8$, cu suportul de SiO_2 activat, structura electronică şi fazică a cobaltului din catalizatori şi influenţa concentraţiei de H_2 şi a raportului CO/H_2 asupra structurii coordinative a cobaltului. S-a stabilit că în procesul de depunere a octacarbonildicobaltului pe suportul de SiO_2, în structura suportului se includ ioni izolaţi de Co^{2+}, avînd o coordinare octa- şi tetraedrică. Sub acţiunea hidrogenului sau a gazului de sinteză are loc o creştere a concentraţiei cobaltului în coordinare tetraedrică, precum şi o deformare a structurii octaedrice a cobaltului bivalent.

TODIKOV, M. V., KATABAŞVILI, I. R., KORNEEVA, G. A., ELLERT, O. G. şi NOVOTORŢEV, V. M., Izv. Akad. Nauk, S.S.S.R., Ser. Him., nr. 8, aug. 1986, p. 1724—1728.

G.G.

CHIMIE ANALITICĂ

Utilizarea unor soluţii diluate de acid azotic drept solvent selectiv în analiza fazică. S-a cercetat dizolvarea selectivă a diferitelor forme de mangan şi de fier din minereuri şi minerale în soluţii diluate de HNO_3 (0,05—0,3 M HNO_3), la un raport L:S = 200:1 pînă la 400:1. Au fost puse la punct noi metode de separare analitică a manganului din carbonaţii de mangan (de tip rodocrozit) în prezenţa unor minerale oxidice, precum şi de determinare a fierului total în concentratele de fier. Metodele propuse sînt simple şi se caracterizează printr-un grad de precizie ridicat.

POPOVA, M. I., J. Analit. Him., 41, nr. 9, sept. 1986, p. 1590—1595.

G.G.

Determinarea constantelor de stabilitate a complecşilor neextractibili prin metoda extracţiei cu solvenţi. Sînt prezentate date de stabilitate a complecşilor neextractibili obţinute prin metoda reacţiilor competitive. Sînt tabelate sistemele metal—ligand studiate prin această metodă. Deoarece măsurarea variaţiilor raportului de distribuţie se poate face uşor şi precis este posibil să se obţină cu acurateţe valorile constantelor de stabilitate pentru compuşi mai slabi. Cu creşterea concentraţiei în ligand raportul de distribuţie devine mai larg. Aceasta impune o limitare a variaţiei concentraţiei de ligand. Cunoaşterea constantelor de stabilitate dă posibilitatea separării selective a ionilor metalici.

SUDERSANAN, M. şi SUNDARAM, A. K., J. Ind. Scient. Res., 45, nr. 3, mart. 1986, p. 147—154.

T.S.

Cercetări cu privire la posibilitatea diferenţierii prin spectroscopie în IR a fosfaţilor de metale grele. La obţinerea fosfaţilor ciclici de metale grele trebuia să se găsească o posibilitate simplă de diferenţiere între fosfaţi ciclici de metale grele şi orto- şi difosfaţii corespunzători, deoarece la precipitarea fosfaţilor ciclici pot avea loc reacţii de deschiderea ciclurilor. Ca metodă pentru aceste cercetări, autorii au folosit spectroscopia în IR. Din compararea poziţiei benzilor de absorbţie caracteristice ale unui număr mare de mono- şi difosfaţi, cît şi trimetafosfaţi de metale grele rezultă posibilitatea diferenţierii celor trei clase de fosfaţi. Concordanţa generală a spectrelor în IR ale fosfaţilor de metale grele cercetaţi, şi deci posibilitatea sistematizării, este posibilă cu premisa unor structuri cristaline comparabile ale fosfaţilor.

SITTE, H., MERTZSCH, N., SIEMS, H. şi DOLL, H., Chem. Tech. (Leipzig), 38, nr. 11, noiem. 1986, p. 478—479.

E.B.

Dozarea miocamicinei şi a principalelor sale impurităţi. Se prezintă o metodă specifică şi precisă pentru determinarea cantitativă a miocamicinei şi a impurităţilor sale cu ajutorul cromatografiei în strat subţire de înaltă presiune, în fază inversă, utilizînd ca standard intern josamicina. Materia primă farmaceutică utilizată pentru condiţionarea preparatelor tipizate de micamicină conţine, pe lîngă etilceluloză în proporţie de 7,9—9,9%, şi impurităţi, în principal, 3-acetilmidecamicina şi 9-acetilmidecamicina. Metoda s-a aplicat la analiza a trei forme farmaceutice conţinînd miocamicină: comprimate cu 300 mg principiu activ; granule cu 300 mg principiu activ şi pulbere şi sirop cu un conţinut de 3,6 g principiu activ. Cromatograma obţinută arată că a fost posibilă o bună separare a miocamicinei de principalele impurităţi, timpii de retenţie fiind de 7 min, în cazul miocamicinei, şi 3,2 min pentru josamicină. Ecuaţia curbei de calibrare s-a determinat prin metoda regresiei liniare: $Y = -0,014025 + 0,009146\ X$. Rezultatele obţinute, prin media a cinci determinări, pun în evidenţă prezenţa într-o mai mare concentraţie a 3''-acetilmidecamicinei (0,18—0,26%), în comparaţie cu 9-acetilmidecamicina, care se regăseşte în proporţie variind de la 0,10% la 0,16%. Această metodă se apreciază că poate fi aplicată fără dificultate atît pentru determinarea altor materii prime farmaceutice cît şi a medicamentelor.

MARINI, D., BALESTRIERI, F. şi POLLINO, G.; Boll. Chim. Farm. 125, nr. 6, iun. 1986, p. 193—196.

M.M.

Difractometria cu raze X în analiza produselor farmaceutice: fenomenul de polimorfism al indometacinului. Avînd în vedere creşterea aplicării metodelor de difracţie cu raze X în problemele legate de produsele farmaceutice, se prezintă rezultatele unor testări ale acestor metode asupra unei pulberi de indometacin. Efectele în IR şi principalele date cristalografice se descriu pentru trei forme cristaline α, β, γ de acid 1(*p*-clorbenzoil)-5-metoxi-2-metilindol-3-acetic (indometacin). Metoda aplicată furnizează indicaţii privind cristalizarea probelor, dar poate fi utilizată la determinarea difractometrică a produselor lichide, la temperatura ambiantă. Relativ rapidă, metoda poate asigura ritmul de producţie. Fenomenul de polimorfism întîlnit foarte frecvent la produsele farmaceutice poate fi astfel studiat în amănunţime. Toate cazurile de tehnică difractometrică cu raze X aplicate pot soluţiona probleme de structură, caracterizare, puritate şi control. Se pune în evidenţă importanţa acestui „test" difractometric în scopul brevetării unor produse farmaceutice.

ZANNETTI, R., MARIGO, A., GUERRATO, A. şi BORTOLETTI, B. Boll. Chim. Farm., 125, nr. 6, iun. 1986, p. 180—189.

M.M.

Comportarea carbonaţilor de metale în arcul spectroscopic. III. Studii cu $CaCO_3$; rolul pulberii de cărbune amestecată cu probele în comportarea spectrală a $CaCO_3$. Studiind comportarea spectrală a amestecurilor cu diferite compoziţii de pulbere de marmoră şi de cărbune drept matrice, s-a stabilit că aditivul de pulbere de cărbune în amestecul de pulberi are în cea mai mare parte un efec fizict asupra intensităţilor liniilor spectrale, dar s-a pus în evidenţă şi formarea de carbură şi efectul ei.

Aceasta schimbă de asemenea intensităţile liniilor, probabil şi din cauza cantităţilor de CO, rapid crescînde, existente simultan în plasmă.

SZABÓ, Z. L., TATÁR, E. şi BERTALAN, E., Acta Chim. Hung., 122, nr. 3—4, iul./aug. 1986, p. 297—308.

A.W.

Determinarea arsenului prin extracţie cu solvenţi şi titrare amperometrică. A fost pusă la punct o nouă metodă de separare şi determinare a arsenului(III) şi arsenului(V) în soluţii industriale, bazată pe extracţie şi titrare amperometrică. Extracţia s-a efectuat din soluţii clorhidrice, într-un interval de concentraţii al ionilor de hidrogen de 6—10 M şi al ionilor de clor de 6—14 M. S-a stabilit că extracţia cantitativă a ionilor de As(III) sub formă de $AsCl_3$ în benzen (sau toluen), în cazul unei extracţii duble, are loc la o concentraţie a ionilor de hidrogen $\geqslant$ 6 M şi a ionilor clor de $\geqslant$ 11 M. A fost pusă la punct o metodă simplă de extracţie şi separare a As(III) şi As(V), urmată de determinare amperometrică cantitativă.

ZAHAROV, V. A., CIOCHINA, I. N., SONGHINA, O. A. şi KRASNOŞTANOVA, O. K., J. Analit. Him., 41, nr. 9, sept. 1986, p. 1626—1630.

G.G.

CHIMIE ANORGANICĂ

Influenţa CaF_2 asupra dilatării termice a Si_3N_4 cu adaos de MgO. Pentru îmbunătăţirea caracteristicilor mecanice şi termice ale materialelor speciale pe bază de nitrură de siliciu, se folosesc diferite adaosuri ca: MgO, Al_2O_3, Y_2O_3, ZrO_2, TiC, TiN, TaN, ş.a. S-a cercetat influenţa unor adaosuri variabile de CaF_2 (1—10% masice) asupra dilatării termice a unor probe cu compoziţia Si_3N_4 + 10% masice MgO, în domeniul 20—1300 K. S-a stabilit că valoarea coeficientului de dilatare termică variază liniar, în funcţie de concentraţia CaF_2 în probă.

KORNEEV, A. A. şi OSTAPENKO, T. T., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., 22, nr. 9, sept. 1986, p. 1459—1461.

G.G.

Sinteza, studii de deshidratare şi comportarea de schimb de cationi ale unei faze noi de fosfat de niobiu(V). Au fost sintetizate peste 20 de probe de fosfat de niobiu, prin amestecarea unei soluţii acide de (sulfat de) niobiu cu acid fosforic, în condiţii variate. Multe dintre probe au fost adecvate pentru separări pe coloană şi prezintă proprietăţi de schimb ionic. Dintre ele, proba avînd raportul Nb/P molar Nb/P = 0,67 şi capacitatea de schimb ionic de 1,06 $mval.g^{-1}$ a fost aleasă pentru studii. Au fost stabiliţi coeficienţii de distribuţie molară a 25 de cationi pe acest gel, la valori de *p*H de 1, 2, 3 şi 5,5. S-au efectuat cu bune rezultate separări cantitative la următoarele perechi de ioni: Mg^{2+}—Ca^{2+}, Mg^{2+}—Ba^{2+}, Zn^{2+}—Cd^{2+} şi Bi^{3+}—Zn^{2+}. Investigarea fosfatului de niobiu a fost efectuată comparativ cu alţi compuşi ai niobiului (arsenat, antimonat şi molibdat), care formează obiectul unui studiu sistematic, mai larg, al autorilor. Pe baza compoziţiei chimice, a capacităţii de schimb ionic, a titrărilor de *p*H, spectrelor în IR, datelor de analiză termogravimetrică, absorbţiei de apă şi a datelor de tratament termic, se propune următoarea formulă pentru proba de fosfat de niobiu: $2Nb_2O_5 \cdot 3P_2O_5 (H_2O)_{3,96} \cdot 10{,}05H_2O$. Compararea datelor structurale observate şi a celor stabilite teoretic cu privire la fosfatul de niobiu ales în studiu arată o bună concordanţă.

QURESHI, M., AHMAD, A., SHAKEEL, N. A. şi GUPTA, A. P., Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, nr. 10, oct. 1986, p. 3247—3255.

E.B.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTORI

Reacţia aurului, evaporat în vid, cu pelicula superficială de arseniură de galiu. În procesul de depunere a peliculelor de aur, obţinute prin evaporare termică în vid (10^{-4} Pa), pe monocristale de GaAS, are loc o distrugere superficială a suportului, concomitentă cu o reacţie chimică între GaAs şi Au. Natura procesului se poate explica prin faptul că jetul de aur, obţinut prin evaporare termică, se comportă similar cu un gaz slab ionizat. Compuşii rezultaţi au formulele Au_7Ga_2 şi $AuGa_2$.

BRIANŢEVA, T. A., DVORIANKINA, G. G., LEBEDEVA, Z. M., PETROV, A. G., SOKOLOVA, E. B. şi IUNEVICI, E. O., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, 22, nr. 9, sept. 1986, p. 1421—1444.

G.G.

Unele probleme teoretice legate de creşterea peliculelor epitaxiale semiconductoare prin metoda răcirii soluţiilor solide. În realizarea practică a procedeului de depunere a peliculelor epitaxiale semiconductoare prin răcirea unor soluţii solide (sistemele Ge—Al, Si—Al) utilizate pentru metalizarea circuitelor integrate, se constată frecvent o repartiţie neregulată a depunerii, provocată de o serie de factori, ca: structura imperfectă a peliculelor iniţiale; prezenţa impurităţilor oxidice; influenţa unor tensiuni mecanice. În vederea elaborării unei tehnologii sigure de creştere a peliculelor epitaxiale a fost formulat criteriul de posibilitate pentru realizarea procesului de răcire a soluţiei solide, bazat pe studiul sistemelor metal—semiconductor de tip eutectic. Au fost deduse expresiile matematice care descriu cinetica procesului de depunere a unei pelicule epitaxiale de o grosime dată, avînd un grad dorit de omogenitate.

IURCENKO, N. P. şi BATALIN, G. I., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, 22, nr. 9, sept. 1986, p. 1417—1420.

G.G.

CHIMIE ORGANICĂ

O metodă preparativă convenabilă pentru nitril-oxizi prin deshidratarea unor nitroderivaţi primari cu cloroformiat de etil sau clorură de benzensulfonil în prezenţă de trietilamină. Reacţia de cicloadiţie 1,3-dipolară folosind nitril-oxizi este una din metodele comode pentru prepararea de heterocicli cu cinci membrii. Deocamdată se cunosc cîteva metode pentru prepararea nitril-oxizilor prin deshidratarea unor nitroderivaţi primari, dar formarea unor compuşi secundari, mai greu de separat, reprezintă un inconvenient. Recent, autorii au publicat reacţii de cicloadiţie ale unor dipolarofili cu nitril-oxizi preparaţi prin acţiunea unor cantităţi catalitice de *p*-TsOH aşupra unor nitroderivaţi primari. Deşi această reacţie nu conduce la produse secundare şi randamentele în heterociclii urmăriţi sînt comparabile cu acelea obţinute prin metoda cu PhNCO + Et_3N, în unele cazuri nu sînt realizate rezultate bune cînd nitroderivaţii duc la grupe funcţionale termic labile, din cauza necesităţii aplicării unor temperaturi ridicate (peste 140°C). Deoarece hidroliza cloroformatului de etil sau clorurii de benzensulfonil conduce la produse solubile în apă, (EtOH + HCl + CO_2) sau ($PhSO_3H$ + HCl), folosirea acestor reactanţi pentru deshidratarea unor nitroderivaţi primari prezintă avantajul că produsele secundare pot fi îndepărtate cu uşurinţă prin spălare cu apă. În articol se prezintă obţinerea cu succes a trei nitril-oxizi (MeOCOC $\equiv$ N→O, PhC $\equiv$ N→O şi EtC $\equiv$ N→O), în situ, prin deshidratarea nitroderivaţilor primari corespunzători (RCH_2NO_2) cu $PhSO_2Cl$ sau $ClCOOEt_2$, în prezenţă de trimetilamină. Sînt descrise diferite reacţii între nitroderivaţi primari cu dipolarofili, în prezenţă de cloroformiat de etil şi trietilamină, respectiv clorură de benzensulfonil şi trietilamină. Sînt discutate avantajele metodelor propuse în comparaţie cu alte metode cuncosute.

SHIMIZU, T., HAYASHI, Y., SHIBAFUCIU, H. şi TERAMURA, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, nr. 9, sept. 1986, p. 2827—2831.

E.B

Formarea selectivă a 2-feniletanolului la omologarea alcoolului benzilic. Trecerea alcoolului benzilic la omologul acestuia, 2-feniletanol, este o reacţie importantă, cel din urmă compus putînd fi deshidratat, cu formare de stiren. Scopul studiului autorului a fost tocmai urmărirea acestei etape de omologare. Ştiindu-se că omologarea metanolului, catalizată de cobalt, este favorizată de iodură (ca, de exemplu, iodura de metil) şi de adăugarea unui cocatalizator de ruteniu, autorii au investigat condiţiile optime de reacţie pentru omologarea alcoolului

benzilic cu catalizatorul mixt şi cu halogenuri ca promotori. S-au urmărit: influenţa diferitelor halogenuri, influenţa temperaturii, influenţa concentraţiei de ruteniu, influenţa apei. S-a constatat că bromura este un promotor mai eficient decît clorura sau iodura; temperatura optimă pentru o înaltă selectivitate a reacţiei de omologare este circa 120°C; există o concentraţie optimă de ruteniu adăugat (0,029 M randamentul în 2-feniletanol descrescînd apoi la adăugarea unui exces de ruteniu; adăugarea de apă micşorează formarea toluenuuli, ca subprodus major. Din observarea modificărilor spectrelor în IR, in situ, s-a stabilit că $[Co(CO)_4]-$, care sînt speciile active pentru omologare, rezultă prin disocierea $[CoH(CO)_4]$ şi nu prin disproporţionarea $[Co_2(CO)_8]$, la temperatura de reacţie (120°C). La adăugarea de HBr, clorura de ruteniu, $RuCl_3$, folosită drept cocatalizator (HBr/Ru = 2), la 120°C, trece în complexul dibromodicarbonilruteniu, care este activ la hidrogenarea 2-fenilacetaldehidei, formată intermediar, la 2-feniletanol.

WATANABE, K., KUDO, K., MORI, S. şi SUGITA, N., Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, nr. 8, aug. 1986, p. 2565—2570.

E.B.

Cercetarea fotolizei *p*-azidoanilinei în solvenţi aprotonici. S-a cercetat fotoliza *p*-azidoanilinei în toluen, benzen, hexan şi CH_3CN în soluţii cu conţinut natural de O_2, în soluţii saturate cu O_2 şi în soluţii purificate de O_2. S-a stabilit că în absenţa totală a oxigenului din soluţii, la temperatură ambiantă, produsul fotolizei îl constituie 4,4'-diaminobenzenul, iar în probele menţinute la temperatura de 77 K, alături de 4,4-diaminobenzen se formează şi *p*-fenilendiamina. În prezenţa oxigenului, în urma fotolizei, iau naştere *p*-nitroanilina şi *p*-nitrozoanilina. S-au stabilit mecanismele de reacţie ale proceselor de fotoliză studiate.

PRITCINA, E. A., GRIŢAN, N. P. şi BAJIN, N. M., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Him., nr. 8, aug. 1986, p. 1749—1753.

G.G.

Reacţiile compuşilor de fosfor trivalent cu radicali de *terţ*.-butoxil. Autorii discută produsele de reacţie ale unor fosfiţi alchilici, arilici, arilenici şi ciclici împiedicaţi steric, tiofosfiţi, benzenfosfoniţi şi trifenilfosfine cu radicali *terţ*..-butoxilici generaţi prin termoliza di-terţ-butil-peroxalatului (DTBPO) în clorbenzen, la 50°C. Alchil-fosfiţii sînt oxidaţi la fosfaţii corespunzători prin β-sciziunea radicalilor fosforanilici intermediari. Fenil-fosfiţii reacţionează prin eliminarea unui fenoxil, dînd *terţ*-butil-fosfiţi prin α-sciziunea radicalilor fosforanilici intermediari; *p*-metil-fenil-fosfiţii împiedicaţi steric formează de asemenea *terţ*.-butil-fosfiţii, alături de *p*-hidroxifenilmetan-fosfonaţi rearanjaţi. Fosfiţii arilenici ciclici sînt în mod predominant oxidaţi, substituţia avînd loc într-o măsură mai mică. Benzenfosfoniţii şi fosfinele reacţionează cu radicalii *terţ*-butoxilici prin oxidare, dînd fosfonaţii corespunzători, respectiv oxidul de fosfină. Acei compuşi de fosfor, care sînt oxidaţi cu formare de radicali *terţ*-butilici, accelerează descompunerea termică a DTBPO în condiţiile studiate.

SCHWETLICK, K., KÖNIG, T., RÜGER, C. şi PIONTECK, J., Z. Chem., 26, nr. 10, oct. 1986, p. 360—366.

A.W.

Despre cataliza prin complecşi a aminometilării şi aminării olefinelor. Articolul reprezintă o trecere în revistă a reacţiilor catalizate omogen ale olefinelor neactivate cu aminele alifatice. Legăturile α-C—H ale aminelor reacţionează cu olefinele prin adiţie la legătura dublă C=C în prezenţa iniţiatorilor radicalici, respectiv a amidelor metalice ale elementelor tranziţionale iniţiale. După Reppe, aminometilarea olefinelor cu CO/H_2O şi amine poate fi catalizată prin complecşi selecţionaţi ai elementelor din grupa VIII B. Adiţia N—H la legăturile duble olefinice este catalizată de compuşi ai metalelor alcaline, precum şi de anumiţi compuşi ai Rh şi Ir. Aceste reacţii de aminare au loc prin mecanisme diferite, intermediarul cel mai important fiind, probabil, un compus de β-aminoetilmetal. Se discută chimismul unor asemenea compuşi alchilmetalici substituiţi la atomul de azot, o atenţie deosebită acordîndu-se dependenţei pronunţate de structură a stabilităţii şi reactivităţii lor.

TAUBE, R., Z. Chem., 26, nr. 10, oct. 1986, p. 349—359.

A.W.

Chimia compuşilor aza- şi diazabiciclici. În această trecere în revistă, autorul tratează efectele farmacologice care au putut fi realizate prin modificarea structurii atropinei. El prezintă sinteza derivaţilor bispiridinici cuprinzînd de două ori inelul piperidinic al scheletului tropanic (alcooli, cît şi eteri şi esteri ai acestora), precum şi stereochimia lor (determinări de spectre RMN şi de moment de dipol), făcînd apel la efectul antiaritmic pronunţat al acestora. Se discută sinteza 3-alchil-3-aza-9-dialchil-amino-biciclo [3.3.1] nonanonei, avînd scheletul asemănător cu cel al bispiridinei, dar purtînd unul din atomii de azot în afara inelului, separarea celor patru aminoalcooli obţinuţi din aceasta şi stereochimia lor, acţiunea antiaritmică a unora dintre acestea, precum şi corecţia aspectelor stereochimice greşit descrise pînă acum. Se prezintă acilarea selectivă şi posibilităţile acesteia ca metodă preparativă şi de confirmare a structurii.

NÁDOR, K., Magy. Kém. Lapja, 41, nr. 10, oct. 1986, p. 390—400.

A.W.

Elucidarea structurii componenţelor minore în medicamente şi materiale înrudite după separare prin HPLC. Se prezintă patru exemple practice pentru a demonstra utilitatea cuplării indirecte a cromatografiei lichide de înaltă performanţă (HPLC) cu diverse tehnici spectroscopice, în special cu spectrometria de masă. Structura produsului de descompunere a medicamentului experimental, 21-acetat de 3-cloro-6,9-difluoro-1,3,5-pregnatrienă-11β, 16α, 17, 21-tetrahidroxi- 16, 17-acetonidă, (RGH-1113) a fost elucidată prin spectrometrie de masă şi spectrofotometrie în UV. Produsul secundar al hidroximetilării 4-metilimidazolului intermediar a fost identificat prin spectrometrie de masă după separare prin HPLC. Au fost identificate două impurităţi în piridinol-carbamat după separare prin HPLC prin utilizarea complexă a spectrometriei în UV, în IR, RMN şi spectrometriei de masă. S-a apreciat de asemenea şi provenienţa ambelor impurităţi. În cursul analizei prin HPLC a intermediarilor la sinteza spironolactonei, s-a detectat o reacţie secundară cu ajutorul studiului prin spectrometrie de masă al unui produs secundar izolat.

GÖRÖG, S., HERÉNYI, B. şi CSIZÉR, E., Acta Chim. Hung., 122, nr. 3—4, iul./aug. 1986, p. 251—259.

A.W.

INGINERIE CHIMICĂ

Aplicarea pulsaţiilor pentru intensificarea proceselor chimice. În ultimul deceniu s-a extins în tehnologia chimică aplicarea aparatelor cu pulsaţie, în care mişcarea pulsatorie a materialelor se realizează cu ajutorul unor pompe speciale, generatoare de impulsuri pneumatice, ce se transmit materialului din aparat. Se prezintă tipurile de aparate cu pulsaţie utilizate în prezent în industria chimică (coloane pentru sistemele: lichid—lichid, lichid—solid, lichid—solid—gaz; extractoare; filtre; reactoare ş.a.), şi se arată avantajele pe care le prezintă aplicarea acestor aparate, comparativ cu utilajele clasice.

KARPACEVA, S. M., RAGHINSKI, L. S. şi HORHORINA, L. P., J. Pricl. Him., 59, nr. 9, sept, 1986, p. 1955—1962.

G.G.

Problemele actuale legate de intensificarea proceselor de centrifugare. Dezvoltarea unei serii de tehnologii chimice moderne a impus crearea unor noi tipuri de centrifuge şi modernizarea centrifugelor actuale, în vederea măririi productivităţii acestora şi a eficienţei proceselor de separare, a creşterii siguranţei exploatării şi a economicităţii proceselor de centrifugare. Se analizează aspectele legate de problemele de mai sus şi se dau o serie de soluţii practice, bazate pe date experimentale. Se propun ecuaţiile generalizate, necesare pentru proiectarea unor centrifuge cu eficienţă mărită.

SOKOLOV, V. I., J. Pricl. Him., 59, nr. 9, sept. 1986, p. 1949—1954.

G.G.

Utilizarea sistemelor trifazice pentru cristalizare. Autorii trec în revistă rezultatele utilizării sistemelor trifazice pentru cristalizare. Se face constatarea că faza gazoasă, care are un rol auxiliar, poate fi utilizată în mod complex, pentru ames-

tecare, pentru alimentarea de componenţe sau de căldură, îmbunătăţind totodată substanţial condiţiile de transfer termic şi de masă ale sistemului. Aceste cristalizoare au o construcţie simplă, prezintă marele avantaj de a nu conţine piese mobile, în schimb, comportarea lor hidrodinamică este cît se poate de complicată. Crlstalizoarele cu coloană de spumă analizate în mod amănunţit sînt instalaţii cu capacitatea de producţie mare, iar cristalizoarele staţionare cu bule elaborate recent, alături de condiţiile realizînd un transfer intens de căldură şi de masă, constituie un mijloc foarte avantajos pentru obţinerea unor produse cristaline de mari dimensiuni.

HALÁSZ, Zs. şi LAKATOS, B., Magy. Kém. Lapja, 41, nr. 10, oct. 1986, p. 382—388.

A.W

Teste de laborator cu privire la comportarea la spumare a unor lichide în dispozitive de scurgere. La introducerea de coloane cu talere, o problemă critică a devenit dimensionarea exactă a dispozitivelor de scurgere (preaplinurilor), deoarece de ele depind mărimea domeniului de lucru hidraulic şi eficienţa separării componentelor, conversia reacţiei şi, deci, costurile aparaturii. Relaţiile indicate în literatură pentru determinarea vitezelor maxime, permise, de scurgerea lichidului se bazează, la sisteme spumante diferite, pe valori experimentale care includ mărimi definite imperfect, ca, de exemplu, factori de sistem, factori de spumare, durate de menţinere. Autorii au efectuat cercetări cu privire la capacitatea de spumare a unor sisteme folosind în acest scop o aparatură cu jet descendent şi au comparat rezultatele obţinute cu cele realizate cu o aparatură manuală, uzuală, cu plăci perforate. Măsurătorile au fost efectuate cu sisteme apă—alcooli—aer, în interval de temperaturi 20—80°C, adăugîndu-se 0 pînă la 100% din respectivii alcooli: *n*-propanol, izopropanol, *n*-butanol şi izoamilol. Au fost stabiliţi factorii de sistem, S, pentru corectarea unei relaţii pentru determinarea vitezei maxime, permise, de scurgerea lichidului, $v_{sl,\ per}$, în coloane cu talere: $v_{sl,\ per} = KH^{0,5}\ (\rho_l - \rho_g)^{0,5}$ unde: K reprezintă o constantă; H — distanţa dintre talere; 0 — densitatea lichidului, respectiv a gazului. Deşi transmisibilitatea rezultatelor testărilor pentru dimensionarea dispozitivelor de scurgere pe baza factorilor de spumare este considerată a fi încă limitată, aceşti factori reprezintă un mijloc preţios pentru evaluarea influenţelor dinamice şi statice, cu acţiune încă imperfect cunoscută, în coloane cu talere. Marele lor avantaj constă în posibilitatea determinării lor uşoare şi în reducerea cîmpului de date.

WINKLER, K., CARL, P. S. şi SCHWARZ, E., Chem. Tech. (Leipzig) 38, nr. 11, noiem. 1986, p. 466—468.

E.B.

Modelarea hidrodinamică a procesului de separare pe un filtru rotativ cu vid Precoat. Lucrările cunoscute din literatură cu privire la procesul de filtrare Precoat pe un filtru rotativ se limitează în cea mai mare parte pe cercetări de natură experimentală. De abia în ultimii ani au fost întreprinse încercări pentru a modela procesul teoretic, spre a avea la dispoziţie bazele pentru optimizarea procesului, cu o concomitentă reducere a cheltuielilor de cercetare. Modelele de proces dezvoltate anterior de autori descriu desfăşurarea procesului numai într-un domeniu limitat de avans al cuţitului. În prezenta lucrare, modelele au fost lărgite, putînd fi aplicate pentru vitezele de avans. Pentru fiecare viteză de avans s-a constatat o bună concordanţă între curbele calculate şi cele măsurate.

HÖFLINGER, W. şi HACKL, A., Chem. Tech. (Leipzig), 38, nr. 11, noiem. 1986, p. 469—471.

E.B.

Cu privire la proiectarea unor coloane de extracţie care lucrează cu picături din două faze. Un procedeu de extracţie foarte eficient se bazează pe valorificarea energiei potenţiale a unui gaz inert care formează cu faza extractului picături alcătuite din două faze. În articol sînt prezentate principiile de proiectare a unor coloane de extracţie cu picături din două faze, şi anume: determinarea încărcării cu flux în vederea stabilirii diametrului aparatului; calcularea înălţimii coloanei necesare pentru realizarea gradului de eficienţă de extracţie prevăzut. Rezultatele cercetărilor au permis tragerea următoarelor concluzii: micşorarea diametrului coloanei limitează reamestecarea fazei continue într-o coloană de extracţie goală, în sistemul lichid—lichid cu picături din două faze, cum este cazul la extracţia cu picături din o singură fază; încărcarea cu flux a fazei continue este de circa două ori mai înaltă decît în cazul extracţiei cu picături din o singură fază, ceea ce permite posibilităţi de prelucrare a unor cantităţi mari de materii prime folosind cantităţi mici de agent de extracţie; modelul matematic al fluxului de faze, care ţine seamă de influenţa reamestecării şi a efectelor finale asupra profilelor de concentraţii din faza continuă, descrie bine profilele de concentraţii experimentale. Justeţea metodicii de proiectare prezentate pentru stabilirea înălţimii aparatului a fost confirmată experimental.

SOBESTO, J. şi PAJQK, M., Chem. Tech. (Leipzig), 38, nr. 11 noiem. 1986, p. 463—466.

E.B.

INDUSTRIE ANORGANICĂ. ÎNGRĂŞĂMINTE

Modernizarea instalaţiilor de amoniac. Instalaţiile de amoniac cu capacităţii de 300—500 mii t/an construite înainte de 1980 inregistrează consumuri energetice cu peste 30% mai mari decît instalaţiile de capacităţi similare construite recent. Prin modernizarea instalaţiilor existente pentru reducerea consumurilor specifice energetice şi mărirea capacităţii se poate restabili competitivitatea acestora. Sînt prezentate direcţiile în care se poate acţiona la principalele faze ale procesului: reformarea primară, îndepărtarea CO_2, purificarea gazului de sinteză, reactorul de sinteză şi recuperarea hidrogenului. De asemenea este prezentată influenţa favorabilă adusă de alegerea unor noi materiale de construcţie a unora dintre utilajele instalaţiei.

LE BLANC, J. R., Hydroc. Process., 65, nr. 8, aug. 1986, p. 39—44;
SCHILLIOLER, C. M., Hydroc. Process., 65, nr. 9, sept. 1986, p. 63—65.

T.S.

Cu privire la transformarea unor materii prime solide primare şi secundare în produse cu conţinut de zeolit. IV. Cu privire la comportarea în reacţii a cenuşii de cărbune brun de pe filtru provenite de la termocentrala Hagenwerder. Scopul studiului efectuat a fost ca, pe baza unor tratamente adecvate ale cenuşii şi investigări cu privire la formare de zeoliţi, să se tragă concluzii referitoare la reactivitatea componentelor cu siliciu şi aluminiu ale cenuşii, cît şi la compoziţia mineralogică a cenuşii de cărbune brun provenită de pe filtru, la centrala energetică Hagenwerter. A fost cercetată în acest scop comportarea cenuşii faţă de apă, acizi organici slabi şi anorganici tari, atît la temperatura camerei cît şi la fierbere. Cercetările au arătat că partea solubilă în apă este sub 2%. Solubilitatea diferită a componentelor cenuşii în acizi de diferite concentraţii şi tării, în domeniu de temperaturi 20—110°C, subliniază eterogenitatea componentelor din cenuşă: o parte este solubilă în acizi slabi, diluaţi, altă parte este atacată numai de acizi tari, concentraţi, la fierbere, iar o altă parte se comportă complet inertă. În continuare a fost cercetată formarea de zeoliţi din reziduul rămas după tratarea cenuşii cu HCl la 110°C. Acest reziduu era format din 65% SiO_2, 22,9% Al_2O_3, 2,7% Fe_2O_3. Roentgenografic s-au identificat mulit, cuarţ şi predominante componente amorfe. La tratarea reziduului cu alcalii s-a constatat: 1. Este posibilă sinteza unor produse cu zeolit A în condiţiile: $H_2O/Na_2O \approx 20$; $Na_2O/Al_2O_3 = 8-10$; solicitare mecanică redusă în timpul sintezei; întreruperea sintezei după 3—4 ore, înainte de recristalizarea zeolitului A în hidroxisodalit. 2. La raporturi $H_2O/Na_2O \geqslant 20$ se formează exclusiv zeolit P, pe cînd la raporturi $H_2O/Na_2O < 20$ are loc formarea accelerată de hidroxisodalit. 3. Formarea de zeolit A este foarte sensibilă faţă de perturbări (modificări în compoziţia reziduului de la tratamentul cu HCl sau modificarea condiţiilor de agitare), ceea ce îngreunează reproductibilitatea obţinerii de produse cu conţinut de zeolit A. În legătură cu rezultatele

privitoare la formarea de zeoliţi din cenuşi netratate, a fost posibilă calcularea conţinutului de metacaolin şi mulit din cenuşa iniţială.

BERGK, K.-H., PORSCH, M. şi WOLF, F., Chem. Tech. (Leipzig), 38, nr. 11, noiem. 1986, p. 475—478.

E.B.

Un adsorbant pentru oxid de carbon format din clorură de cupru (I) şi o răşină polistirenică avînd grupe amino. Oxidul de carbon se obţine de obicei industrial din amestecuri cu dioxid de carbon, metan, azot şi hidrogen. Pentru separarea lui s-au propus diferiţi adsorbanţi lichizi, dar numai foarte puţin adsorbanţi solizi. În lucrări anterioare, autorii au propus în acest scop clorură de cupru (I) şi aluminiu pe suport de polistiren, clorură de cupru (I) şi aluminiu pe suport de carbon activ şi clorură de cupru (I) pe suport de carbon activ, care, în condiţii blînde, adsorb reversibil şi selectiv CO. În prezenta lucrare se propune pentru adsorbţia de CO un adsorbant solid format din clorură de cupru (I) şi o răşină polistirenică, de tip macroreticular, avînd grupe amino. Noul adsorbant se prepară prin amestecarea componentelor în acetonitril, la 20°C şi 1 atm., urmată de înlăturarea fazei lichide la 5 torr şi 80°C. El adsoarbe rapid CO dintr-un amestec de CO—N_2 în raport 9:1, la 20°C, desorbţia efectuîndu-se fie prin încălzire la 80°C, la 1 atm, fie prin reducerea presiunii parţiale a CO la 5 torr, la 20°C. Lucrîndu-se cu un adsorbant format din 10,0 g răşină cu grupe amino şi 70 mmol CuCl, s-a constatat o capacitate de adsorbţie pentru CO cu mult mai mare decît pentru CO_2 (15,9 faţă de 2,8 mmol). Adsorbantul nu manifestă adsorbţie măsurabilă pentru CH_4, H_2 şi N_2. Deoarece capacităţile de adsorbţie ale răşinii în sine pentru CO şi CO_2 sînt 0,0 şi 8,3 mmol, rezultă că moleculele cu CuCl pe suportul de răşină au importanţă predominantă pentru înalta selectivitate a adsorbantului pentru CO. Adsorbţia eficientă a CO de către adsorbantul propus se atribuie unei coordinări a CO la ionii de cupru (I) din complexul format între CuCl şi resturile amino ale răşinii polistirenice. În contrast, adsorbţia fizică a CO_2 la suprafaţa răşinii este suprimată de către straturile de CuCl formate la suprafaţa microporilor, iar adsorbţia chimică a CO_2, datorită interacţiunilor cu grupele amino ale răşinii, este de asemenea inhibată prin formarea complexului între grupele amino şi CuCl. Pentru răşini fără CuCl, adsorbţia fizică şi cea chimică a CO_2 devin predominante şi cantitatea de CO adsorbit este zero.

HIRAI, H., WADA, K., KURIMA, K. şi KOMIYAMA, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, nr. 8, aug. 1986, p. 2553—2558.

E.B.

INDUSTRIE ORGANICĂ. MEDICAMENTE

Tehnici de recuperare a ligninei din produsele de prelucrare a lemnului. La tratarea cu alcalii a pulpei de lemn constituenţii fenolici ai ligninei sînt dizolvaţi ca Na-lignină, în timp ce structura celulozică fibroasă rămîne neafectată şi este prelucrată mai departe pentru fabricarea hîrtiei. Filtratul care conţine Na-lignină şi 5—15% solide dizolvate este concentrat în vederea recuperării alcaliilor şi ligninei. Convenţional, concentrarea se efectuează în evaporatoare cu şicane. Lucrarea prezintă tehnici alternative pentru concentrarea filtratului, care pot fi grupate în felul următor: (1) tehnici de evaporare prin combustie, cu ajutorul separatoarelor bifazice cu turbină şi prin evaporare în film, (2) tehnica fracţionării prin îngheţare şi prin acidificare şi (3) tehnicile de fracţionare cu membrane prin dializă, electrodializă şi osmoză inversă.

SUNAVALA, P. D., J. Scient. Ind. Res. 45, nr. 3, mart. 1986, p. 142—146.

T.S.

Proprietăţi şi amestecuri de pulberi compuse preparate prin tehnologia în vid. Studiul prezintă o tehnică de preparare a amestecurilor de pulberi pentru granularea umedă şi comprimarea directă utilizînd ca excipient de comprimare directă Lactoza D 10, (ca un suport); apa şi liant pentru adsorbţia şi fixarea particulelor de medicament pe suport; o uscare în vid (într-un omogenizator planetar într-o singură etapă utilizînd vid pentru uscare). Potenţialul de separaţie este redus prin adsorbţia particulelor de medicament pe excipienţi, acoperite cu un înveliş de liant. Aplicînd respectiva metodă, cel mai eficient liant se dovedeşte a fi PVP K 25. O creştere a cantităţii de liant are o mare influenţă asupra proprietăţilor amestecului; aceasta scade gradul de separaţie, dar determină o creştere a mărimii particulelor; distribuţia de liant eficientă, de exemplu prin sprayere, în absenţa aerului, optimizează proprietăţile amestecului de pulberi; liantul este utilizat cu rezultate mai bune prin dizolvarea sa înainte de adăugare la amestec. Această tehnică este avantajoasă deoarece are loc într-o singură etapă utilizînd omogenizator planetar în vid, cu o dublă manta; potenţialul său de separare este în mare măsură scăzut, comparativ cu un amestec obişnuit; proprietăţile de comprimare sînt îmbunătăţite prin concentrarea unui înveliş sub formă de film, de liant, pe suprafaţa particulelor suportului. Se discută proprietăţile factorilor de condiţionare a amestecurilor de pulberi compuse.

MICHAEL, A., PEETERS, K., ROMBANT, P. şi KINGET, E., Pharm. Ind., 48, nr. 8, aug. 1986, p. 961—966.

M.M.

Influenţa solvenţilor hidrofili asupra instabilităţii medicamentelor. Cu ajutorul adaosurilor de solvenţi hidrofili neapoşi se pot influenţa în soluţii atît reacţiile hidrolitice cît şi cele chimice de descompunere oxidative şi fotolitice. În legătură cu acestea se dau informaţii privind efectele stabilizante prin adaos de solvenţi şi referitoare la diminuarea stabilităţii. Influenţa solvenţilor asupra instabilităţii se prezintă schematic în cazul a 40 de medicamente, aparţinînd la diferite grupe terapeutice: analgezice şi antireumatice (acid acetilsalicilic, carbasalat de calciu, Indometacin); antibiotice (ampicilină, benzilpenicilină, cloramfenicol, cefoxitin, kanamicină); hipnotice şi sedative (amobarbital, hexabarbital, pentabarbital); diuretice (clorotiazidă); cardiovasculare (nifedipin, nitroglicerină); anestezice locale (procaină); simpaticolitice (fenoxibenzamină, alcaloid din ergot) precum şi alte medicamente ca: benactizin, imunoglobulină, ciclopirox). În cazul medicamentelor fotoinstabile, nu s-a putut dovedi o îmbunătăţire privind stabilitatea soluţiilor. Adaosuri de propilen glicol sau polietilenglicol 400 au un efect de stabilizare mai bun decît etanolul şi izopropanolul, în cazul unor medicamente

VON THOMA, K. şi STRUVE, M., Pharm. Ind., 48, nr. 2, febr. 1986, p. 179—183.

M.M.

Îmbunătăţirea vitezei de dizolvare a medicamentului practic insolubil, kitasamicin, prin amestecare energică prin rostogolire cu aditivi. Procedeul de amestecare prin rostogolire a medicamentului cu aditivi s-a bazat pe utilizarea unui rotor cu dimensiuni de 150 × 70 mm⌀, la temperatura camerei. Amestecul de pulberi (de medicament şi PVP) s-au adus pe rotorul cu 60 rot./min. Probele de amestec colectate în finul s-au analizat din punctul de vedere al vitezei de dizolvare Coprecipitatele s-au preparat prin îndepărtarea atomului sub presiune redusă din soluţia amestecului. Produsele preparate s-au uscat în vid timp de trei ore, la temperatura camerei, şi s-au stocat în desicator ca produse pulverizate, după cernere prin sită cu 100 meşi. Comportarea la dizolvare s-a înregistrat ca timp — cursa curbei de absorbanţă, viteza de dizolvare medie fiind estimată ca panta a mai mult de cinci curbe de dizolvare. S-a constatat că sistemul cu PVP K-15 a manifestat cea mai mare viteză de dizolvare a kitasamicinei; sistemul cu PVP K-30 şi PEG 1500 a prezentat, comparativ cu cele conţinînd alţi aditivi, o viteză mai mare de dizolvare. Vitezele de dizolvare a medicamentului au crescut pe măsura scăderii masei moleculare a PVP, cea mai mare viteză, prin sistemul utilizat, s-a obţinut în cazul folosirii de PVP K-15. Creşterile remarcabile în sistemul de amestecare prin rostogolire, cu PVP K-15, s-a considerat că influenţează proprietăţile de solubilizare în apă. Viteza de dizolvare a kitasamicinei a crescut treptat pe măsura creşterii timpului de omogenizare, atingînd un maxim după 60 min. Amestecarea prin rostogolire timp de 90 min a redus în mică măsură viteza de dizolvare a medicamentului. De asemenea, viteza

de dizolvare a antibioticului a crescut pe măsura creşterii conţinutului în PVP pînă la 84% şi a fost de patru ori mai mare decît în cazul amestecului prin rostogolire netratat. În cazul utilizării de PEG 1500, viteza de dizolvare s-a îmbunătăţit în mică măsură, iar adăugările succesive de PEG 1500 în sistemul de omogenizare prin rostogolire a exercitat efecte negative în dizolvarea medicamentului.

NOZAWA, Y., MIZUMOTOT. şi HIGASHIDE, F., Pharm. Ind., **48**, nr. 8, aug. 1986, p. 967—969.

M.M.

Despre influenţa structurii chimico-coloidale a suporţilor asupra resorbţiei cutane a unui medicament. I. Elaborarea unor sisteme de transport potenţiale pe bază de hidrocarbură drept componentă a uleiului. Această parte a lucrării tratează elaborarea şi diferenţierea chimico-coloidală a unei serii de sisteme-model din ulei (dodecan), apă şi agent tensioactiv (polioxietilenă(7)lauril-eter). Combinaţii de apă şi agent tensioactiv furnizează în anumite raporturi de amestec soluţii stabile, cu structura micelară sau invers-micelară, precum şi două faze mezomorfe; un gel cu structura hexagonală (faza M) şi un domeniu cu reţeaua stratificată lamelară (faza N). Dacă intervine dodecanul ca a treia componentă, el se înglobează în zonele nepolare ale diferitelor structuri şi măreşte, în cazul fazei M, diametrul tuburilor, iar în cazul fazei N, grosimea stratului dublu de lipidă. Formarea de emulsii, creme şi a unei alte faze de gel depinde în mod concludent de prezenţa componentei uleioase. Se descriu structurile diferite ale acestora, prezentîndu-se, în cazul cremelor, structura lor trifazică, diferită în funcţie de structura emulsiei, şi admiţîndu-se o reţea cubică în cazul gelului visco-elastic, optic izotrop.

ZIEGENMEYER, J., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **88**, nr. 10 oct. 1986, p. 407—416.

A.W.

PETROCHIMIE

Procese şi procedee de prelucrare a fracţiunilor petroliere. Procedeele practicate la scară industrială în prelucrarea petrolului sînt grupate în următoarele clase de procese: hidrotratare, hidrocracare, cracare catalitică în strat fix şi fluidizat, cracare termică, reformare aromatizare şi izomeria zare, alchilare, oligomerizare, rafinare cu solvenţi, obţinerea alcoolilor, eterilor sau a amestecurilor acestora ce se utilizează ca adaosuri pentru carbonaţi. Pentru fiecare procedeu se indică domeniul de aplicare, produsele ce rezultă şi se face o descriere sumară a tipului de proces şi a condiţiilor de operare. Se precizează aspectele economice, instalaţiile existente şi licenţiatorul.

... Hydroc. Process., **65**, nr. 9, sept. 1986, p. 83—114.

T.S.

COROZIUNE

Cu privire la chimismul coroziunii intercristaline datorată fisurilor produse de tensiune la oţelul carbon în soluţie de hidroxid de sodiu. Se discută stadiul cunoştinţelor privind formarea straturilor de magnetită pe oţel în leşia de sodă caustică şi se prezintă concepţiile legate de modelarea apariţiei coroziunii intercristaline în urma fisurilor provocate de tensiune. Cercetările proprii ale autorului se referă la solubilitatea magnetitei şi a fierului în leşia de sodă caustică concentrată, funcţie de temperatură şi la formarea straturilor de magnetită în NaOH (de 1—20%) la temperaturi cuprinse între 150 şi 300°C, în prezenţa şi în absenţa oxigenului atmosferic.

HBONSACK, G., Korroson, **17**, nr. 4, 1986, p. 171—189.

A.W.

Studiul coroziunii ţevilor de oţel zincate în instalaţii de apă caldă şi prevenirea ei. Au fost efectuate măsurători electrochimice şi gravimetrice la scară semiindustrială, la o instalaţie de încălzire a apei, în vederea studierii eficienţei diferitelor metode (acoperire cu fosfaţi, tratarea chimică, (var şi silicat de sodiu sau hexafluosilicatul de sodiu), tratarea electrochimică (tratarea apei prin dizolvarea anodică a Al) pentru protecţia contra coroziunii a ţevilor de oţel galvanizate, într-un curent de apă caldă (30—50°C). Rezultatele cele mai bune au fost obţinute cu următoarele metode: 1. Tratarea exclusivă, electrochimică, intensă a apei (prin adăugare de 0,9 g Al/m_3). 2. Combinarea tratamentului chimic al apei (var şi silicaţi sau hexafluosilicat) cu tratamentul electrochimic al apei (cu 0,6 g Al/m^3).

JUCHNIEWICZ, R., IANKOWSKI, J. şi SZUKALSKI, J., Korrosion, 17, nr. 4, 1986 p. 190—190.

A.W.

PROTECŢIA MUNCII

Explozii ale norilor de vapori. Este discutat mecanismul dezvoltării suprapresiunilor în timpul exploziilor nedelimitate ale norilor de vapori, în scopul de a obţine sugestii utile pentru securitatea operării şi proiectării instalaţiilor chimice. Analiza statistică a raporturilor accidentelor, rezultatele obţinute cu modele matematice şi datele experimentale disponibile sugerează, ca o regulă generală că suprapresiuni periculoase oamenilor sau construcţiilor pot apare numai în spaţii parţial închise. Cele mai distructive explozii sînt cauzate de combustia „volumică", care poate fi provocată de jeturi de gaze arse fierbinţi sau de pungi de gaze nearse formate în spatele frontului flăcării. Ambele aceste fenomene sînt puternic influenţate de dimensiunile şi forma obstacolelor prezente în zona de explozie.

TUFANO, V., Riv. dei Comb., **40**, nr. 6, iun. 1986, p. 147—156.

T.S.

POLUARE. APE REZIDUALE.

Regenerarea sulfatului de sodiu din ape reziduale şi deşeuri industriale lichide. Se prezintă stadiul actual al aplicării industriale a procedeelor de regenerare a sulfatului de sodiu din apele reziduale şi din diferite deşeuri lichide provenite în special, din următoarele procese industriale: producţia fibrelor vîscozice; industria acizilor graşi sintetici; alte domenii. Se arată că alegerea procedeului adecvat de regenerare are un rol decisiv asupra economicităţii procesului.

SZMICH, J. şi MASLOWSKA, J., Chemik (R.P.P.), 39, nr. 2—3, febr-mart. 1986, p. 38—40.

G.G.

Metodă de preconcentrare a poluanţilor din aer. În lucrare este descrisă o metodă de preconcentrare a poluanţilor din aer, bazată pe sorbţie în polimeri poroşi, ca Chromosorb, Porapak şi Tenax GC. Aerul este trecut printr-o coloană de 10—15 cum cu umplutură de polimer la temperatura ambiantă. În aceste condiţii, polimerul poros reţine produsele organice din aer şi elimină apa. După ce colectarea este completă, aceste coloane sînt cuplate direct la un cromatograf de gaze, în capul unei coloane analitice. Probele pot fi stocate în coloană cîteva săptămîni înainte de analiză. Aceste coloane sînt utilizate satisfăcător pentru colectarea substanţelor organice la temperaturi peste 90°C.

RAMA RAO, N. V. şi SRIRAM, M., J. ind. Scient. Res., **45**, nr. 3, mart. 1986. p. 124—132.

T.S.

DIVERSE

Degradarea microbială a ligninei şi taninului. Lucrarea sumarizează stadiul actual al cercetărilor privind degradarea ligninei şi taninului datorată fungilor, bacteriilor şi enzimelor. Se constată că studiile asupra biochimiei şi enzimolozie¡ degradării sînt limitate la puţine microorganisme. Sînt discutate condiţiile ideale pentru disimilarea ligninei şi taninului. Sînt tratate cu precădere problemele legate de degradarea ligninei. Sînt expuse necesităţile şi modul de abordare a studiilor asupra degradării ligninei pentru viitor.

WILLIAM, F., BOOMINATHAN, K. ş.a., J. Scisnt. Ind. Res., **45**, nr. 5. mai 1986, p. 232—243.

T.S,

Biotehnologia în industria chimică şi protecţia prin brevete a rezultatelor biologice. În conştiinţa generală, biotehnologia apare ca o noţiune nouă, cu toate că această activitate nu este nouă. În acest domeniu au ajuns să fie elaborate numeroase procedee de mare importanţă din industria chimică. La mijlocul secolului, cel mai mare succes al biotehnologiei a fost realizarea la scară industrială a producerii de antibiotice. În ultimul deceniu, pe tărîmul cercetărilor biologice a apărut ca un element de o noutate revoluţionară descoperirea lui Cohen şi Boyer: obţinerea plasmidelor chimere. Studiind mecanismul modificărilor genetice intervenite în natură valorificînd noile descoperiri, astăzi sîntem în stare să obţinem microorganisme care nu există în natură. Cercetările biologice prezintă o tendinţă crescîndă în a doua jumătate a secolului nostru. Nu numai că a crescut efectivul cercetătorilor, dar a avut loc şi o modificare a structurii organizatorice a muncii de cercetare. Au fost înfiinţate întreprinderi de cercetare cu scopul de a ridica la scara procedeelor industriale rezultatele cercetărilor de biologie moleculară şi de genetică. Această împrejurare nouă a avut ca urmare apariţia pe piaţă a rezultatului de cercetare ca un produs al întreprinderii de cercetare. Acest produs spiritual reclamînd protecţia prin brevet apare ca o unealtă de muncă utilizabilă de către întreprinderile producătoare de mărfuri.

SZENTIRMAI, A., Magy. Kém. lapja, **41**, nr. 10, oct. 1986, p. 361—370.

A.W.

Influenţa emulgatorilor asupra comportării grăsimii în amestecul de îngheţată în timpul maturizării. Maturizarea amestecului de îngheţată reclamă perioada de timp cea mai îndelungată în procesul de obţinere a îngheţatei. Aceasta se datorează cristalizării grăsimii, care prezintă importanţă pentru formarea propriu-zisă a amestecului în congelator Cu ajutorul unor metode de laborator simple, s-a studiat influenţa emulgatorilor celor mai uzuali la prepararea îngheţatei, în funcţie de gradul de saturare şi de hidrofilia lor, asupra formării grăsimii libere extractibile şi a stabilităţii emulsiei. Emulgatorii saturaţi nu au prezentat în cursul maturizării o modificare semnificativă grăsimii extractibile şi a stabilităţii emulsiei. Utilizînd emulgatori nesaturaţi, se constată o creştere a grăsimii extractibile şi o înrăutăţire a stabilităţii emulsiei. Aceste modificări sînt deosebit de evidente în primele 3—6 ore ale maturizării. Orientarea definitivă a membranei de proteină-emulgator în jurul particulelor de grăsime se termină abia după 12—24 ore de maturizare. Aceasta ar putea explica faptul că, în practică, se consideră absolut necesară o durată de maturizare de trei ore, dar că o maturizare mai îndelungată determină o îmbunătăţire ulterioară a calităţii îngheţateir

KIELMEYER, F. şi SCHUSTER, G., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **88** nr. 10 oct. 1986, p. 397—401.

A.W.

Întîrzietori de propagare a flăcării pentru policlorură de vinil plastifiată. Este necesară o selecţie judicioasă a materialelor polimerice în vederea reducerii efectelor unui incendiu în atmosferă. Lucrarea face o scurtă trecere în revistă a întîrzietorilor de propagare a flăcării pentru PVC plastifiat, cel mai important fiind Sb_2O_3. Datorită faptului că la utilizarea Sb_2O_3 creşte evoluţia fumului, s-a încercat amestecarea PVC cu alte răşini. În final, un mare număr de esteri fosfatici sînt folosiţi cu dublu scop: ca plastifianţi şi ca întîrzietori de propagare a flăcării.

KISHORE, K, şi JOSEPH, M., J. Scient. Ind. Res., **45**, nr. 5, mai 1986, p. 257—263.

T.S.

O nouă tehnică de turnare a metalelor. Procesul ESC oferă o alternativă atractivă a tenicilor convenţionale de turnarei Materialul, sub formă de electrod, este pus în contact cu zgură topită, de o anumită compoziţie. Retopirea electrodului este efectuată de căldura generată de un curent electric ce trece prin zgură şi ridică temperatura acesteia peste valoarea temperaturii de topire a materialului din electrod. Picăturile de metal cad prin zgură şi formează un lingou de metal rafinat. Această tehnică este capabilă să producă componente de forme speciale avînd proprietăţi comparabile cu produsele forjate şi chiar mai bine.tSînt prezentaţi cîţiva factori importanţi implicaţi în procesul ESC, ca: proiectarea matriţei de. turnare, mecanismele şi tehnicile control. De asemenea sînt discutate avantajele tehnico-economice ale procesului.

SUBRAMANIAN, S. şi IYENGAR, G.N.K., J. Scient. Ind. Res., **45**, nr. 3. mart. 1986, p. 133—141.

Relaţii cantitative între structură şi activitate. Analiza Fujita Ban a 1-fenoxi-2-propanoli-3 {[amino- [alchil (amidosubstituiţi)]} cu activitate blocatoare β-adre-nergică. Analiza relaţiilor dintre structură şi activitate a unor diferite serii de astfel de compuşi a pus în evidenţă că un substituent amidic în poziţia **para** a ciclului aromatic a ariloxipropanolaminei este o caracteristică, deşi neesenţială, pentru cardioselectivitatea agenţilor β-blocanţi ai adrenoreceptorilor de tip (ariloxi)propanolamină. Recent, ca urmare a studierii unor serii de 1-fenoxi-2-propanoli-3 {[amino [alchil-(amidosubstituit)]} s-a constatat că toţi compuşii cu o grupare amidoalchilamino în catena laterală a ariloxipropanolaminei au o cardioselectivitate comparabilă cu cea a practololului şi sînt mai activi decît propranololul. Toţi compuşii au putut fi reprezentaţi prin diferite combinaţii de 46 grupări independente pentru substituenţii R, R^1, R^2, X, Y şi Z. Pentru a cuantifica efectele acestor grupări asupra activităţii de blocare β-adrenergice s-au efectuat calcule, prin model Fujita-Ban, conform ecuaţiei $\varphi i = \alpha_0 + \sum_{j=1}^{n_p} \sum_{k=1}^{n_{gi}} \alpha_{jk} \sigma_{jk}$, în care:

φi reprezintă activitatea biologică a primului compus din serie; α_0 — contribuţia obţinută prin compusul de referinţă; α_{jk} — contribuţia obţinută prin gruparea de ordinul k în poziţia j. Contribuţiile grupării substituente s-au calculat utilizînd algoritmul Kubinyi. S-a constatat o relaţie importantă între structură şi activitate (F 46,34 = 2,60) la nivel 0,0005 şi s-a apreciat că din nouă modificări investigate la poziţia R^1 numai substituenţii 2-Cl şi 2-NO_2 sînt favorabili pentru activitatea β-blocatoare; gruparea 2-$COOCH_3$ a scăzut activitatea şi şase modificări nu au avut nici o influenţă asupra acesteia.

GOMBAR, V., Arzneim. Forsch./Drug Res., 36, nr. 7, iul. 1986, p. 1014—1018.

M.M.

Alternative la „reactorul de rozătoare". Prin fuziunea celulelor de splină a fost creat potenţialul pentru producţia unor mari cantităţi de anticorpi monoclonali. Acest domeniu al imunologiei s-a dezvoltat foarte rapid. Prognozele văd drept viitoare debuşeuri ale anticorpilor monoclonali în domeniile diagnosticii, in-vivo, scintigrafiei, imunoterapiei şi imunizării. O comparaţie între culturile de celule libere şi culturi de celule închise arată că culturile de celule libere sînt uşor de manipulat; se caracterizează prin concentraţii reduse ale celulelor şi a anticorpilor monoclonali: ele necesită o prelucrare ulterioară amplă. Pe de altă parte, celulele închise între membrane sintetice sau celulele imobilizate prezintă randamente de producţie joase raportate la o celulă, în schimb o productivitate globală ridicată pe volumul de reactor; a concentraţie ridicată a anticorpilor monoclonali; o reducere simţitoare a cheltuielilor de prelucrare ulterioară. Numai comparaţie detaliată între costurile de investiţie şi de exploatare ale unui procedeu specific de creştere a hibridomilor pentru obţinerea anticorpilor monoclonali va permite alegerea sistemului indicat.

BALFOR, G. şi ALTSHULTER, G., Chem. Ind., nr. 7, iul. 1986, p. 585—588.

A.W.

Dermatite de contact cu coloranţi textili. Timp de 12 ani s-au studiat 539 cazuri de dermatite de contact cauzate de coloranţi textili, la 75% din aceste cazuri leziunile fiind bilaterale şi recidivante. Cele două substanţe principale alergenice au fost considerate a fi o răşină pe bază de formol, *p-terţ*-butilfenol şi cromul; în afară de acestea, dermatite de contact pot fi cauzate şi de alergene din cauciuc (în special de mercaptobenzotiazol, care predomină în acesta). S-au observat, de asemenea, alergii la coloranţi textili, cum ar fi PPD, *p*-aminobenzen şi colorant de dispersie oranj nr. 3, dar s-a înregistrat nici o alergie la colorantul de dispersie antrachinonic albastru. nr. 3. Deşi nu s-a putut defini precis alergenul real, s-a apreciat că răşina însăşi şi produsele sale de degradare, cum ar fi hidroxi-metil, PTBP şi substanţe înrudite, sau alcool 2-hidroxi-5-*terţ*-butil-benzil şi 2-2-dihidroxi-3,3-di-(2-hidroxi-5-*terţ*-butil)-benzil-5,5-dioni-butil-difenil-metan, constituie baza discuţiilor referitoare la această problemă. Cromul, deşi este un alt alergen important, principalele materiale sintetice, în special materialele plastice pe bază de poliuretan, utilizate frecvent, conţin acest element, care le conferă durabilitate şi maleabilitate.

CORREIA, S. şi BARNDÃO MEENZES, F., Dermatosen, 34, nr. 4, 1986, p. 102—106.

M.M.

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE

REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sectorul VI, 77 131 Bucureşti, CP 12—202, telefon 492260, telex 10944 ichim.
Administraţia: I.A.D.T.I.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 49 53 54 sau 49 65 80, int. 148; cont virament 30.14.6.03.01, B.N.R.S.R. filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia — sector export —import presă, P.O. Box 12—201, telex 10376 — prsfir, Bucureşti, Calea Griviţei nr. 64 — 66. România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă, nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304

Danubiana

foreign trade company

10, Republicii Blvd.; Telephone: 15.60.51; 15.60.52
Telex: 11184, 11697; Danex
P.O.B.: 1 — 74, BUCHAREST — ROMANIA

DANUBIANA — Foreign Trade Company set up in 1950, is well-famed for having the longest activity in the field of commerce and foreign trade cooperation for basic petrochemical and chemical products.

DANUBIANA exports products turned out by the following ndustrial Centrals:

- Industrial Central for Refineries and Petrochemistry, Brazi
- Industrial Central for Refineries and Petrochemistry, Pitești
- Industrial Central for Rubber Processing, Bucharest
- Industrial Central for Synthetic Fibres and Yarns, Săvinești
- Industrial Central for Inorganic Products, Rîmnicu-Vîlcea
- Industrial Central for Plastic Materials Processing, Bucharest

DANUBIANA offers an export list including both basic and inorganic chemicals and petrochemical products, used in almost all industrial domains.

DANUBIANA also conducts import operations for various products such as raw materials, catalysts, polymers, certain solvents, pesticides, substances used in laboratory analyses a.o.

DANUBIANA develops a large activity of promoting economic relationships, by participating in numerous international manifestations, on all continents, such as exhibitions, symposiums, general or specialized fairs, organized both by the Company itself and by the Chamber of Commerce and Industry of the Socialist Republic of Romania holding commercial and cooperation relationships with 5,720 firms, all over the world.

Another form of cooperation (besides long-term contracts for import/export, long-term conventions, or other activities) is represented by ventures with joint capital, Romanian and foreign, set up in various countries of the world and working in the field of commercializing chemical products such as, for instance:

DECOFRA in France
CONTICHEMIE in the Federal Republic of Germany
ARCODE in Great Britain
ROMITAL in Italy
CAROCHEM in Spain
AMROCHEM in the United States of America.

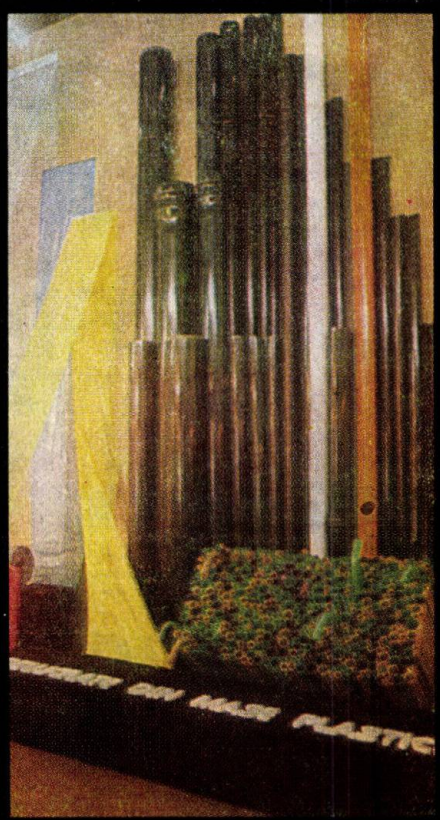
DANUBIANA — Foreign Trade Company has been largely noted for its activity on the occasion of various exhibitional manifestations, a number of products presented being awarded diplomas.

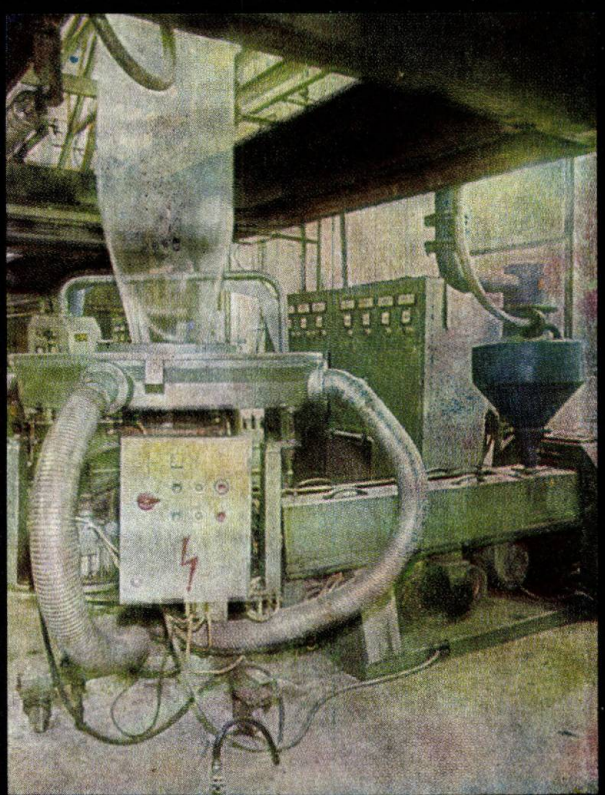
DANUBIANA — Foreign Trade Company was awarded several distinctions, among which we mention — the International Trophee for Quality — Madrid, 1976, The Gold Mercury, 1980 a.o., a fact which constitutes an acknowledgement of its activity.

romanian processed plastics

INDUSTRIAL CENTRAL FOR PLASTICS PROCESSING
PRODUCES AND DELIVERS A GREAT VARIETY OF:

- HIGH AND LOW DENSITY POLYETHYLENE PROCESSED ITEMS
- POLYVINYL CHLORIDE PROCESSED ITEMS
- POLYSTYRENE PROCESSED ITEMS
- POLYPROPYLENE PROCESSED ITEMS





DANUBIANA Foreign Trade Company
10, Republicii Blvd., Telephone: 15.60.51; 15.60.52
Telex: 11184, 11697; Danex
P.O.B.: 1—74; BUCHAREST—ROMANIA

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE PRODUSE ANORGANICE RÎMNICU VÎLCEA

COMBINATUL CHIMIC RÎMNICU VÎLCEA

str. Uzinei nr. 1. • Telefon: 16101; 16106; • Telex: 048271

PRODUCE ȘI LIVREAZĂ

PRODUSE CHIMICE ANORGANICE

- — sodă caustică solidă
- — sodă caustică soluție
- — acid clorhidric de sinteză
- — acid clorhidric organic
- — clor lichid

PRODUSE ORGANICE CLORURATE

- — tetraclorură de carbon
- — percloretilenă
- — metilcloroform
- — clorură de etil
- — etilenclorhidrină

PRODUSE DE SINTEZĂ ORGANICĂ

- — octanol
- — n. butanol
- — izobutanol
- — propilenglicol
- — diverse amine

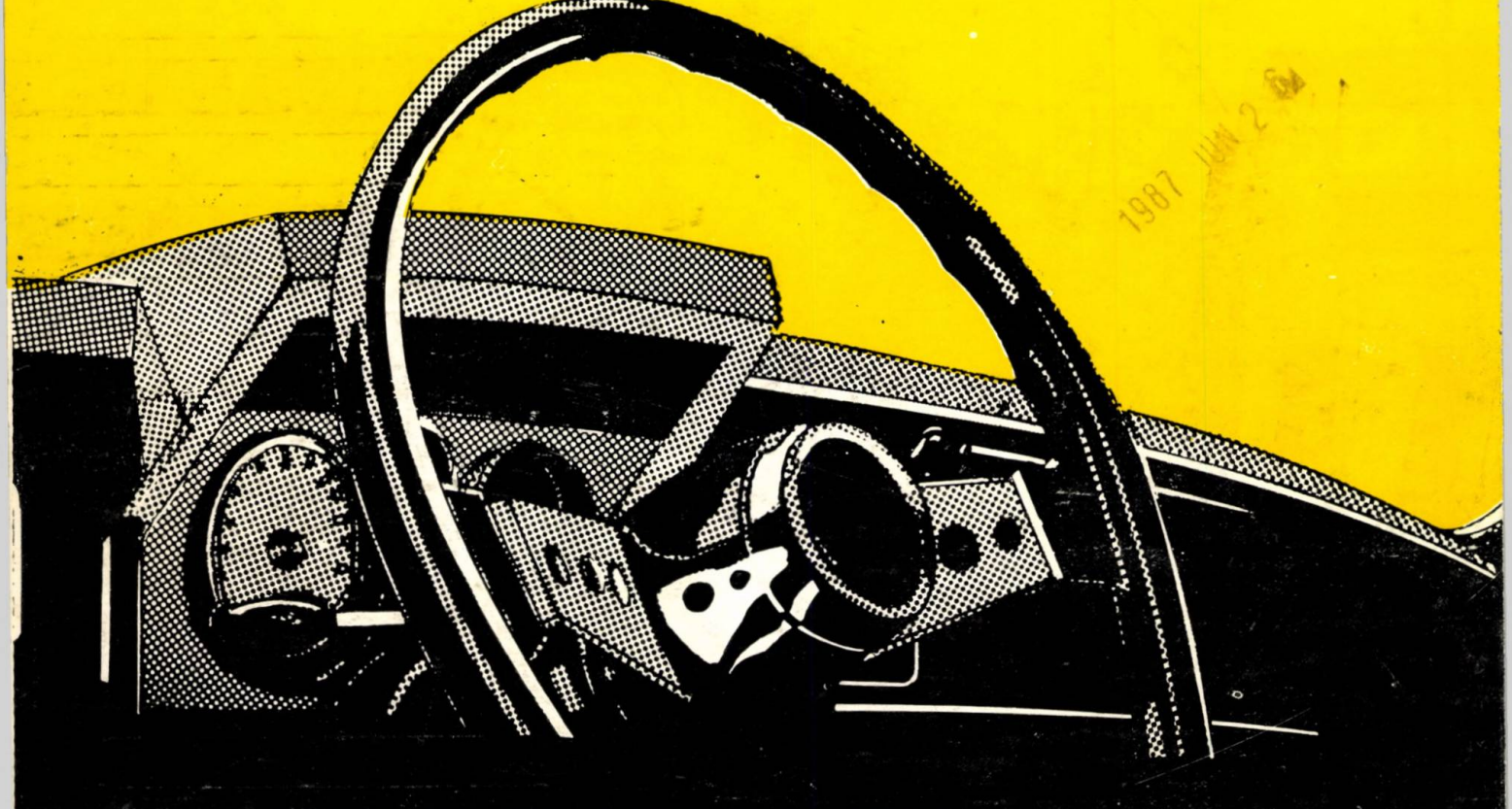
PRODUSE MACROMOLECULARE

- — Policlorură de vinil OLTVIL^{R}
  - • OLTVIL^{R} tipurile: S58, S61, S64, S67, S70 — de uz general
  - • OLTVIL^{R} pentru folii uz alimentar
  - • OLTVIL^{R} de uz biomedical
  - • OLTVIL^{R} SE pentru uz electrotehnic
- — Copolimer clorură de vinil-acetat de vinil

EXPORTATOR: DANUBIANA, Întreprindere de comerț exterior București—ROMÂNIA
10 Bulevardul Republicii, Telefon: 15.60.51; 15.60.52, Telex: 11184; Danex, Căsuța poștală: 1—74

"PECO" SOLE DISTRIBUTOR OF ROMANIAN PETROLEUM PRODUCTS

COMERCIALIZAREA PECO PROD. PETROLIERE



1987 JUN 2

"PECO" HEAVY DUTY GEAR OILS

SAE 80 SAE 90 SAE 140

Heavy duty extreme pressure lubricants for hypoid or bevel axles, gear and steering boxes.
They meet the API Service classification GL-5 and also MIL-L 2105 B.
Exceptional performance and stability.
They are recommended to be used in accordance with the manufacturer's indications concerning viscosity and service severity.

Exporter:
PETROLEXPORT-IMPORT
BUCHAREST—ROMANIA • Bd. Magheru 1—3
Tel. 15.25.20; 16.38.40 Telex: 11519 a Petex r

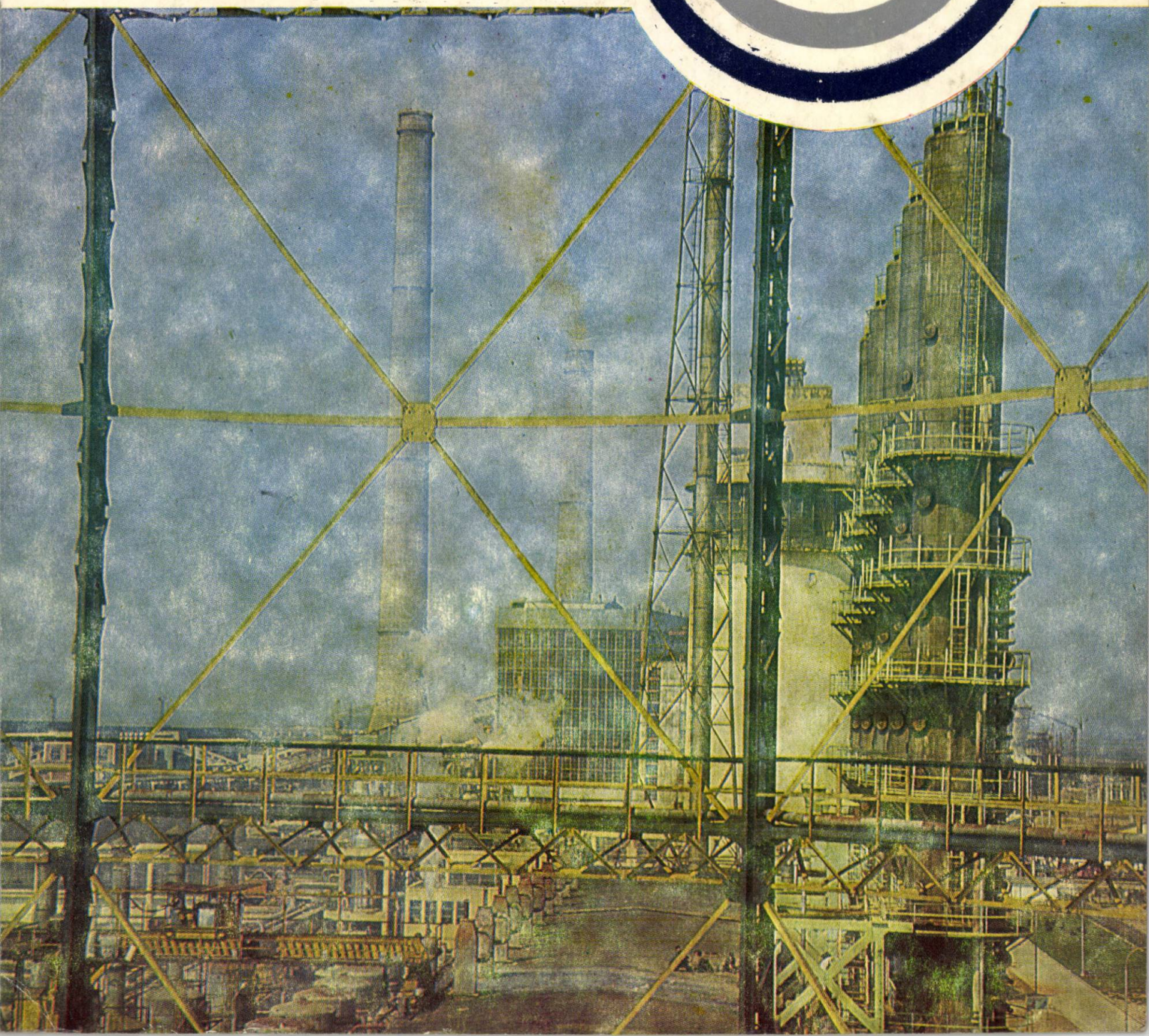
E 1446

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

aprilie 1987
vol. 38 pag. 289—368
Chem. Abs.:
RCBUAU 38 (4) 289—368 (1987)

4



romanian chemical fertilizers

THE INDUSTRIAL CENTRAL FOR CHEMICAL FERTILIZERS CRAIOVA – ROMANIA

Telephone: 86405 • Telex: 41246; 41353 clich-r

PRODUCES AND DELIVERS:

– Chemical fertilizers:
  - nitrogenous (urea, ammonium nitrate, nitrolime, liquid nitrogenous fertilizers)
  - phosphatic (superphosphate, boron superphosphate, concentrated superphosphate)
  - complex (different NPK-types, diammonium phosphate foliated fertilizers)
– Chemical inorganic and organic products
– Compressed and liquified gas (NH_3, O_2, N_2; SO_2; Ar)
– Polymers
– Catalysts for the chemical industry
– Salts for the treatment of metal surfaces (degreasing, pickling, parkerizing and passivating salts).

EXPORTERS

Chimica

Foreign Trade Enterprise
Bucharest – Romania
202 A, Independentei Spl.
Telephone: 49 50 60; 49 50 10
Telex: 11489 and 10073 chico-r
P.O. Box: 3915

Danubiana

Foreign Trade Enterprise
Bucharest – Romania
10, Republicii Blvd.
Telephone: 15 60 51; 15 60 52
Telex: 11184 danex-r
P.O. Box: 1-74

Dunărea

Foreign Trade Enterprise
Bucharest – Romania
4, Varşovia Str.
Telephone: 33 16 81
Telex: 10435 dunex-r
P.O. Box: 63124

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

aprilie 1987
vol. 38, pag. 289 — 368
Chem. Abs.:
RCBUAU 38 (4) 289 — 368 (1987)

4

COLEGIUL DE REDACŢIE

MARIA IONESCU (preşedinte); GAVRIL MUSCA (vicepreşedinte); SEVER ŞERBAN (vicepreşedinte).
FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; MIHAI ELIAN; EMIL GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUŢĂ; CONSTANTIN SÂRBU; TEODOR ŞUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU
NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacţie); CAMELIA STANCIU (redactor)

A. CIOBANU, A. NICOLAE şi M. MALINETESCU
Sinteze de diesteri maleici 293

L. STOICA, R. CĂTUNEANU, C. BEJAN şi I. JITARU
Separarea recuperativă prin complexare a coloranţilor din băile de vopsire uzate. II. Complexarea coloranţilor de cadă şi de sulf cu Al(III) 296

I. ŞERBAN, V. ŞERBAN, A. MEGHEA şi O. CUZA
Comportarea 1-oxa-4-aza-spiro-(4,5)-decanului ca ligand faţă de Cu (II) 303

N. CALU, I. SANDU, I. BERDAN, M. LUPUŢIU, D. CIURCHEA şi M. CALU
Sisteme disperse grafit coloidal—apă. II. Obţinerea şi caracterizarea sistemului dispers negru de fum semigrafitizat — apă 307

E. MERCA, M. PORAICU şi P. TRIBUNESCU
Efectul salin în extracţia hidrochinonei din soluţii apoase cu amestecuri de solvenţi 312

C. TELEA, D. DURA şi A. BÂRHALĂ
Studiul calorimetric al suprafeţei catalizatorilor 315

V. NAGACEVSCHI
Calculul constantei de echilibru lichid — vapori pentru un amestec ternar neideal în toată gama de compoziţii 319

O. FLOAREA, M. MIHAI, G. FILIMON şi S. NICOLA
Studiul experimental al transferului de masă în sisteme disperse. II. Lichide nenewtoniene 326

C. RADU, R. MIHAIL şi G. POP
Model matematic pentru dezactivarea catalizatorilor prin depunere de cocs 331

A. WOINAROSCHY
Un nou model pentru simularea dinamică a proceselor de rectificare. IV. Sisteme de coloane interconectate 334

L. KÉKEDY şi D. DUMITRESCU
Recunoaşterea formelor, o metodă modernă de interpretare a datelor analitice. I. Principii generale 339

SCURTE COMUNICĂRI

M. FĂGĂRĂŞAN şi E. FĂGĂRĂŞAN
Determinarea metaboliţilor nepolari ai amitriptilinei prin spectrometrie de masă 343

R. Z. TUDOSE şi A. BĂCĂOANU
Uscarea materialelor prin contact direct cu o suprafaţă încălzită 344

Biotehnologie 357 • Brevete 292, 302, 306, 342, 356 • Documentare 359 • Noutăţi pe meridiane 348 • Recenzii 325, 345, 346

Coperta: Combinatul Chimic—Craiova

CONTENTS

A. CIOBANU, A. NICOLAE, M. MALINETESCU

Synthesis of Maleic Diesters 293

L. STOICA, R. CĂTUNEANU, C. BEJAN, I. JITARU

Separation and Recovery of Dyes by Complexing from Used Baths. II. Complexing of Vat and Sulphur Dyes with Al (III) 296

I. ŞERBAN, V. ŞERBAN, A. MEGHEA, O. CUZA

Behaviour of 1-oxa-4-azo-spiro(4,5)Decane as a Ligand as Compared to Cu (II) 303

N. CALU, I. SANDU, I. BERDAN, M. LUPUŢIU, D. CIURCHEA, M. CALU

Colloidal Graphite-Water Disperse Systems. II. Obtaining and Determining of Semigraphitized Carbon Black—Water Disperse Systems 307

E. MERCA, M. PORAICU, P. TRIBUNESCU

Saline Effect in Hydroquinone Extraction from Aqueous Solutions with Solvent Mixtures 312

C. TELEA, D. DURA, A. BÂRHALĂ

Calorimetric Study of Catalyst Surface 315

V. NAGACEVSCHI

Calculation of Liquid-Vapour Equilibrium Constant for an Ideal Tertiary Mixture in the Entire Composition Range 319

O. FLOAREA, M. MIHAI, G. FILIMON, S. NICOLA

Experimental Study of Mass Transfer in Disperse Systems. II. Nonnewtonian Liquids 326

C. RADU, R. MIHAIL, G. POP

Mathematic Model for Catalyst Deactivation by Coke Deposition 331

A. WOINAROSCHY

New Model for Dynamic Simulation of Rectification Processes. IV. Interconnecting Columns System 334

L. KÉKEDY, D. DUMITRESCU

Recognizing of Forms, a Modern Method of Explaining Analytical Data. I. General Principles 339

BRIEF REPORTS

M. FĂGĂRĂŞAN, E. FĂGĂRAŞAN

Determining of Nonpolar Metabolites of Amitryptiline by Mass Spectrometry 343

R. Z. TUDOSE, A. BĂCĂOANU

Drying of Materials by Direct Contact with a Heated Surface 344

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
Cover: Chemical Plant-Craiova.

СОДЕРЖАНИЕ

А. ЧОБАНУ, А. НИКОЛАЕ, М. МАЛИНЕТЕСКУ

Синтезы малеиновых диэфиров 393

Л. СТОЙКА, Р. КЭТУНЯНУ, К. БЕЖАН, И. ЖИТАРУ

Рекуперативное разделение комплексованием красителей из исчерпанных красильных ванн II. Комплексование ванных и серных красителей с Al(III) 296

И. ШЕРБАН, В. ШЕРБАН, А. МЕГЯ, О. КУЗА

Поведение 1-окса 4-азо-спиро(4,5)декана как лиганд по отношению к Cu(II). 303

Н. КАЛУ, И. САНДУ, И. БЕРДАН, М. ЛУПУЦИУ Д. ЧУРКЯ, М. КАЛУ

Дисперсные системы коллоидный графит-вода. II. Получение и характеристика дисперсной системы полуграфитизированная сажа-вода 307

Е. МЕРКА, М. ПОРАЙКУ, П. ТРИБУНЕСКУ

Эффект высаливания в экстракции гидрохинона из водных растворов с помощью смесей растворителей 312

К. ТЕЛЯ, Д. ДУРА, А. БЫРХАЛЭ

Калориметрическое изучение поверхности катализаторов 315

В. НАГАЧЕВСКИ

Расчет константы равновесия жидкость-пар для идеальной во всем интервале композиций тройной смеси 319

О. ФЛОАРЯ, М. МИХАЙ, Г. ФИЛИМОН, С. НИКОЛА

Экспериментальное изучение массопередачи в дисперсных системах. II. Ненютоновские жидкости 326

К. РАДУ, Р. МИХАИЛ, Г. ПОП

Математическая модель для дезактивации катализаторов отложением кокса 331

А. ВОЙНАРОСКИ

Новая модель для динамического симулирования процессов ректификации. IV. Системы взаимосвязанных колонн 334

Л. КЕКЕДИ, Д. ДУМИТРЕСКУ

Распознание форм — передовой метод интерпретации аналитических данных. I. Общие начала 339

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

М. ФЭГЭРЭШАН, Е. ФЭГЭРЭШАН

Определение неполярных метаболитов амитриптилина масспектрометрией 343

Р. З. ТУДОСЕ, А. БЭКЭОАНУ

Сушка материалов прямым контактом с нагретой поверхностью 344

Желающие вступить в переспику авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
Обложка: Химический комбинат—Краиова.

INHALT

A. CIOBANU, A. NICOLAE, M. MALINETESCU

Synthesen von Maleindiestern 293

L. STOICA, R. CĂTUNEANU, C. BEJAN, I. JITARU

Rückgewinnungstrennung durch Komplexbildung der Farbstoffe aus den verwendeten Färbungsbädern. II. Komplexierung der Küpen-und Schwefelfarbstoffe mit Al (III) 296

I. ŞERBAN, V. ŞERBAN, A. MEGHEA, O. CUZA

Das Verhalten des 1-Oxa, 4-azo-spiro (4, 5) dekans als Ligand gegen das Cu (II) 303

N. CALU, I. SANDU, I. BERDAN, M. LUPUŢIU, D. CIURCHEA, M. CALU

Disperse Systeme Kolloidalgraphit-Wasser. II. Herstellung und Charakterisierung des dispersen Systems halbgraphitisierter Russ — Wasser 307

E. MERCA, M. PORAICU, P. TRIBUNESCU

Der Salzeffekt in der Extraktion des Hydrochinons aus den wässerigen Lösungsmittelmischungen 312

C. TELEA, D. DURA, A. BÂRHALĂ

Kalorimetrische Untersuchung der Katalysatorenoberfläche 315

V. NAGACEVSCHI

Berechnung der Gleichgewichtskonstante Flüssigkeit-Dampf für eine ternäre nicht ideale Mischung im ganzen Zusammensetzungsbereich 319

O. FLOAREA, M. MIHAI, G. FILIMON, S. NICOLA

Experimentelle Untersuchung des Massenübergangs in den dispersen Systemen. II. Nicht newtonische Flüssigkeiten 326

C. RADU, R. MIHAIL, G. POP

Mathematisches Modell für die Desaktivierung der Katalysatoren durch Kocksablagerung 331

A. WOINAROSCHY

Ein neues Modell für die dynamische Simulation der Rektiffizierungsprozesse. IV. Geschaltete Säulensysteme 334

L. KÉKEDY, D. DUMITRESCU

Die Erkennung der Formen, eine moderne Methode zur Auslegung der analytischen Daten. I. Allgemeine Prinzipien 339

KURZBERICHTE

M. FĂGĂRĂŞAN, E. FĂGĂRĂŞAN

Bestimmung der nicht polaren Wechselstoffe des Amitriptilins durch Massenspektrometrie 343

R. Z. TUDOSE, A. BĂCĂOANU

Trocknung der Materialien durch direkten Kontakt mit einer erwärmten Oberfläche 344

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
Titelbild: Das Chemische Kombinat-Craiova.

SOMMAIRE

A. CIOBANU, A. NICOLAE, M. MALINETESCU

Synthèses de diesthers maléiques 293

L. STOICA, R. CĂTUNEANU, C. BEJAN, I. JITARU

Séparation récupérative par complexation des colorants des bains de teinturage usés II. Complexation des colorants de cuve et de soufre à Al(III) 296

I. ŞERBAN, V. ŞERBAN, A. MEGHEA, O. CUZA

Comportement de 1-oxa, 4-azo-spiro (4, 5) décane comme liant par rapport à Cu (II) 303

N. CALU, I. SANDU, I. BERDAN, M. LUPUŢIU, D. CIURCHEA, M. CALU

Systèmes disperses graphite coloïdal-eau. II. Obtention et caractérisation du système disperse noir de charbon semi-graphitisé-eau 307

E. MERCA, M. PORAICU, P. TRIBUNESCU

Effet salin dans l'extraction de l'hydroquinone des solutions aqueuses à mélanges de solvents 312

C. TELEA, D. DURA, A. BÂRHALĂ

Etude calorimétrique de la surface des catalyseurs 315

V. NAGACEVSCHI

Calcul de la constante d'équilibre liquide-vapeurs pour un mélange ternaire nonidéal dans toute la gamme de compositions 319

O. FLOAREA, M. MIHAI, G. FILIMON, S. NICOLA

Etude expérimental du transfert de masse en systèmes disperses II. Liquides nonnewtoniens 326

C. RADU, R. MIHAIL, G. POP

Modèle mathématique pour la désactivation des catalyseurs par dépôt de coke 331

A. WOINAROVSCHY

Un nouveau modèle pour la simulation dynamique des processus de rectification. IV. Systèmes de colonnes interconnectées 334

L. KÉKEDY, D. DUMITRESCU

Reconnaissance des formes, une méthode moderne d'interpretation des données analytiques, I. Principes généraux 333
Détermination des métabolites nonpolaires de l'amitriptilyne par spectrométrie de masse 339

BRÈVES COMMUNICATIONS

M. FĂGĂRĂŞAN, E. FĂGĂRĂŞAN

Détermination des métabolites nonpolaires de l'amitriptilyne par spectrométrie de masse 343

R. Z. TUDOSE, A. BĂCĂOANU

Séchage des matériaux par contact direct avec une surface chauffée 344

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
Coverture: Combinat chimique-Craiova.

brevete

PROCEDEU DE OBȚINERE A MALONATULUI DE DIFENIL

Brevet R.S.R. nr. 87519

Malonatul de difenil este intermediar în sinteza 4-hidroxicumarinei, componenta de bază în sinteza medicamentelor anticoagulante și a raticidelor de tip hidroxicumarinic (Trombostop, Warfarina).

Conform procedeului descris în invenție, se supune esterificării malonatul de sodiu în raport molar malonat de sodiu, fenol: $POCl_3$ de 1:2:1,25, la temperatura de 65—70°C, timp de 6 h.

Procedeul prezintă avantajul că permite obținerea de randamente ridicate și cantități superioare de produs care poate fi utilizat direct la sinteza unor medicamente anticoagulante.

Dosar nr. 111898
Data înregistrării: 16.08.1983
Data publicării: 30.09.1985
Int. Cl.[3]: C07C69/38

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, București
Titular: Intreprinderea Chimică „Victoria", Tîrgoviște

PROCEDEU DE OBȚINERE A ESTERILOR ACIDULUI CIANACRILIC

Brevet R.S.R. nr. 88656

Procedeul de obținere a esterilor acidului cianacrilic, descris în invenție, are loc prin depolimerizarea termică a policianaților respectivi, în prezența unui agent de termostabilizare și a unui inhibitor, la temperatura de 180—300°C și presiunea de 1—10 torr. Amestecul de reacție preîncălzit la temperatura de 50—200°C este pulverizat sub forma unui film subțire, în partea superioară tronconică a unui reactor cilindric, ai cărui pereți sînt încălziți la temperatura de 150—300°C.

Procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje:

— reziduul format din 80% tricrezilfosfat se poate refolosi în amestec cu tricrezilfosfat proaspăt;

— se reduc consumurile de energie, datorită faptului că se elimină părțile în mișcare;

— se asigură o funcționare simplă și îndelungată, în condiții constante, prin eliminarea etanșării pieselor în mișcare.

Dosar nr. 113323
Data înregistrării: 14.01.1984
Data publicării: 31.03.1986

Int. Cl.[3]: C07C69/54
Titular: Institutul de Cercetări Produse Auxiliare Organice, Mediaș, jud. Sibiu

PROCEDEU DE CONDIȚIONARE A TETRANITRATULUI DE PENTAERITROL SUB FORMĂ DE COMPRIMATE FARMACEUTICE

Brevet R.S.R. nr. 90251

Conform procedeului descris, în invenție, pentaeritrolul tehnic se purifică prin recristalizare din acetonă pînă la obținerea unei purități de 99,5%, se adaugă 15—20% apă pentru flegmatizare, se diluează cu lactoză și bentonită, se aglutizează cu un hidrogel de amidon 10%, apoi se adaugă excipienți cunoscuți pentru granulare și comprimare.

Avantajele aplicării invenției sînt următoarele:

— este un procedeu sigur;

— influențează pozitiv dezagregarea comprimatelor;

— excipienții de lubrifiere au efect antiaderent și ușurează curgerea granulelor.

Dosar nr. 114867
Data înregistrării: 14.06.1984
Data publicării: 30.09.1986
Int. Cl.[3]: A61K9/20

Solicitant: Combinatul Chimic Făgăraș, județul Brașov
Titular: Întreprinderea de Medicamente „Terapia" Cluj-Napoca.

INHIBITOR DE COROZIUNE

Brevet R.S.R. nr. 88247

Invenția se referă la un inhibitor de coroziune cu acțiune neutralizantă și filtrantă pentru protecția suprafețelor metalice de la vîrful coloanelor de fracționare din instalațiile din rafinării și petrochimie.

Inhibitorul de coroziune, conform invenției, este constituit din 10—80 p. gr. trietanolamină tehnică, 2—10 p. gr. dietanolamină, 3—10 p. gr. polietilenglicol cu masa moleculară 200—800 și 20—80% gr. apă, trietanolamina tehnică avînd minimum 85% trietanolamină, maximum 1% dietanolamină și maximum 15% polieteri.

Inhibitorul de coroziune conform invenției prezintă următoarele avantaje:

— are efect de neutralizare și inhibare a coroziunii prin formarea unei pelicule de protecție;

— se repartizează uniform în fluxul de vapori și lichid;

— formează amestecuri sinergetice cu alți inhibitori;

— se obține printr-un procedeu simplu

Dosar nr. 113116
Data înregistrării: 29.12.1983
Data publicării: 30.01.1986

Int. Cl.[3]: $C_{11}F_{23}/00$
Titular: Combinatul Petrochimic-Brazi, Ploiești

PROCEDEU DE OBȚINERE A PEROXIDICARBONATULUI DE DICICLOHEXIL

Brevet R.S.R. nr. 88710

Produsul obținut conform procedeului descris este folosit ca inițiator pentru polimerizarea unor monomeri vinilici.

Procedeul de obținere a peroxidicarbonatului de diciclohexil are loc prin reacția cloroformiatului de ciclohexil cu apă oxigenată în prezența soluției apoase de hidroxid alcalin sau alcalinopămîntos. Se lucrează în prezența unui exces de 5—30% apă oxigenată, care se dozează în faza de definitivare a reacției, astfel încît să existe un exces permanent de apă oxigenată în mediul de reacție.

Procedeul prezintă următoarele avantaje:

— se poate realiza într-o instalație simplă, cu consumuri energetice reduse;

— dozarea excesului de apă oxigenată în faza de definitivare reduce hidroliza cloroformiatului de ciclohexil în mediu bazic și duce la mărirea randamentului reacției.

Dosar nr. 113723
Data înregistrării: 27.02.1984
Data publicării: 28.02.1986

Int. Cl.[3]: C07C179/14
Titular: Centrul de Cercetări, Rîmnicu-Vîlcea.

PRODUS PENTRU LUBRIFIEREA BENZILOR DE JANTĂ FINITE

Brevet R.S.R. nr. 89442

Produsul descris în invenție este constituit dintr-un amestec între: 30—90% gr. diizooctilsulfosuccinat de sodiu avînd o concentrație de aproximativ 50% în apă, eventual împreună cu monoizooctilsulfosuccinat de sodiu cu o concentrație de 65% în apă, 1—10% gr. sulfat de magneziu cristalizat cu 7 molecule de apă și 10—30% gr. carboximetilceluloză, avînd un grad de substituție variind între 0,71 și 0,80.

Produsul obținut prezintă următoarele avantaje:

— este solubil în apă la temperatura camerei, avînd proprietatea de a nu spuma în baia de lubrifiere unde este prezent agentul de pudrare;

— adăugat în băile de lubrifiere cu cretă precipitată, menține în suspensie agentul de pudrare, asigură o udare și o pudrare uniforme a benzii de jantă finită și conferă acesteia proprietatea de a aluneca pe suprafețe solide;

— realizarea lubrifierii în baie împiedică prăfuirea mediului cu agentul de pudrare și duce la mărirea productivității muncii prin economisirea de timp, forță de muncă și material necesar lubrifierii.

Dosar nr. 114763
Data înregistrării: 04.06.1984
Data publicării: 30.05.1985
Int. Cl.[3]: B29H21/04// B29H21/06

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice, București
Titular: Întreprinderea de Detergenți, Timișoara

ADALGIZA CIOBANU
ANCA NICOLAE
MIRCEA MALINETESCU

Sinteze de diesteri maleici

C.Z.: 547.462,3'11

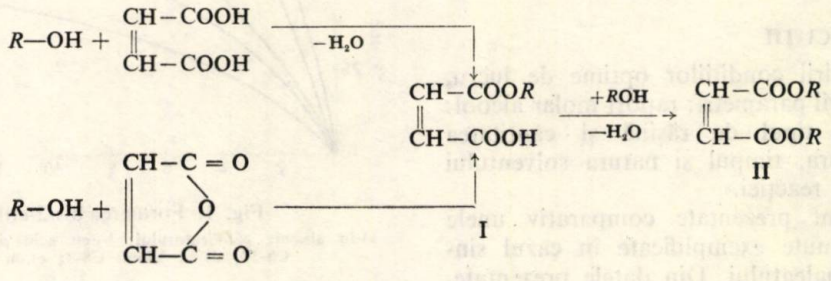
Se prezintă date privitoare la obținerea diesterilor maleici cu randamente mai mari de 90%, folosind ca reactivi: anhidrida maleică, alcool și catalizator acid — rășini schimbătoare de ioni indigene de tip Vionit. În vederea stabilirii condițiilor optime de lucru, s-au studiat parametrii: raportul molar — alcool: anhidridă maleică, tipul de rășină schimbătoare de ioni și cantitatea necesară, temperatura, timpul și natura solventului necesar în reacție. Diesterii maleici astfel obținuți au fost caracterizați prin metode fizico-chimice.

The work presents several data regarding the manufacturing of maleic diesters with higher yields than 90% using the following reagents: maleic anhydride, alcohol and acid catalysts, indigeneous and Vionit type ion exchanging resins. In order to determine the optimal vorking conditions, the following parameters were studied: the alcohol-maleic anhydride molar ratio, the type of ion exchanging resin and its necessary amount, the temperature, the time and the type of solvent used in the reaction. The maleic diesters thus obtained were characterized by physical and chemical methods.

Представлены некоторые данные о получении малеиновых диэфиров с выходом выше 90%, используя в качестве реагентов: малеиновый ангидрид, спирт и кислотный катализатор-местные ионообменные смолы типа Вионита. Ввиду установления оптимальных рабочих условий исследовались следующие параметры: молярное соотношение-спирт: малеиновый ангидрид, тип ионо обменной смолы и необходимое количество, температура, время и природа требуемого в реакции растворителя. Полученные таким образом малеиновые диэфиры были характеризованы физико-химическими методами.

Diesterii maleici, substanțe cu multiple aplicații practice [1—10], sînt obținuți, cel mai frecvent, prin esterificarea anhidridei maleice sau a acidului respectiv cu alcooli, în prezență de catalizator acid.

În funcție de condițiile de lucru, se pot obține monoesterii maleici (I) sau diesterii corespunzători (II).



În reacția de esterificare, catalizatorii cel mai des folosiți sînt acidul sulfuric și acizii sulfonici [11—17]; un număr restrîns de indicații menționează rășinile schimbătoare de ioni [5, 18—22].

Utilizarea acidului sulfuric sau a acizilor sulfonici prezintă dezavantajul unor reacții secundare de deshidratare a alcoolilor, izomerizarea maleaților la fumarați ridicînd și o serie de probleme legate de purificarea diesterilor. O parte din aceste dificultăți sînt înlăturate prin folosirea unor catalizatori de tipul rășinilor schimbătoare de ioni.

Dr. chim. ADALGIZA CIOBANU și dr. chim. ANCA NICOLAE, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Chim. MIRCEA MALINETESCU, Institutul „Pasteur" — București.

În lucrare, se prezintă unele studii efectuate în vederea obținerii diesterilor maleici din anhidridă maleică și alcooli superiori C_6—C_{12}, utilizînd rășini schimbătoare de ioni indigene de tip Vionit drept catalizator.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

În reacția de obținere a diesterilor maleici, se impune folosirea de reactanți anhidri.

Reactivi necesari: anhidrida maleică cu t.t. = 51°C produs indigen, alcooli C_6—C_{12} (ale căror caracteristici sînt trecute în tabelul nr. 1), rășini schimbătoare de ioni de tip Vionit, (produs indigen), iar ca solvent toluenul. Rășinile au fost trecute în forma activă (forma H^+) îndepărtîndu-li-se umiditatea conform procedeului clasic de lucru.

Tabelul 1

CARACTERISTICILE ALCOOLILOR C_6—C_{12} UTILIZAȚI LA ESTERIFICARE

Denumirea alcoolului	T.f. °C/mm Hg	Indice de refracție, n_D^{20}	Greutate specifică, d^{20}	Impurități limită	Umiditate, %
1-Hexanol	156	1,4132	0,8191	—	0,5
1-Heptanol	176	1,4230	0,8220	0,5	—
1-Octanol	196	1,4304	0,8254	0,5	0,075
2-Octanol	180	1,4256	0,8231	1	0,15
1-Etilhexanol	183	1,4291	0,8341	3	2—2,5
1-Nonanol	214	1,4320*	0,8284	—	—
1-Dodecanol	257	1,4282**	0,8352	1,5	—

Notă: * determinarea s-a făcut la 25°C; ** determinarea s-a făcut la 60°C.

MODUL DE LUCRU

Într-un balon cu trei gîturi prevăzut cu agitator, refrigerent ascendent, termometru și sistem de colectare a apei tip Dean-Stark, se introduc 12,5 g (0,13 moli) anhidrică maleică, 0,32 moli alcool, 1,87 g rășină schimbătoare de ioni indigenă, 70 ml toluen și se încălzește amestecul timp de 190 min. la 110°C. Amestecul de reacție se spală cu apă, cu o soluție saturată de bicarbonat de sodiu pînă la *p*H-ul 7—7,5 și din nou cu apă distilată. Amestecul se usucă pe $MgSO_4$ anhidru, se distilează la presiune scăzută toluenul și excesul de alcool nereacționat. În general, se evită distilarea diesterilor superiori, deoarece conform datelor din literatură [13, 17], operația este însoțită de descompunere, iar prin metoda aplicată se obțin produși suficient de puri pentru scopurile practice urmărite.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

În vederea stabilirii condițiilor optime de lucru, s-au studiat următorii parametri: raport molar alcool: anhidridă maleică, tipul de rășină și cantitatea necesară, temperatura, timpul și natura solventului necesar desfășurării reacției.

În tabelul 2, sînt prezentate comparativ unele din rezultatele obținute exemplificate în cazul sintezei bis-2-etilhexilmaleatului. Din datele prezentate, rezultă că randamente de peste 95% se constată la valori ale raportului molar alcool: anhidridă maleică de 2,5:1. Folosirea unui exces de alcool este necesară pentru a impiedica impurificarea produsului cu

Tabelul 2

CONDIȚII DE SINTEZĂ PENTRU BIS 2-ETILHEXILMALEAT

Nr. crt.	Raport molar alcool: anhidridă	Timp, h	Temperatură, °C	Catalizator	Randament, %
1	2:1	4,5	110	Vionit CS-32 U	88,3
2	2,5:1	4,5	110	Vionit CS-32 U	95
3	3:1	4,5	110	Vionit CS-32 U	95,3
4	5:1	4,5	110	Vionit CS-32 U	96
5	2,5:1	20	110	—	64
6	2,5:1	3	110	APTS*	96,4
7	2,5:1	10	110	Vionit CS-32	76
8	2,5:1	10	110	Vionit CS-3	66,3
9	2,5:1	4,5	75	Vionit CS-32 U	78,2
10	2,5:1	4,5	80	Vionit CS-32 U	83
11	2,5:1	4,5	138	Vionit CS-32 U	87,3

Notă: * APTS — acid p-toluensulfonic

monoesterul respectiv, dar o cantitate prea mare de alcool nu este indicată, avînd în vedere creșterea nesemnificativă a randamentului peste valoarea menționată.

În vederea creșterii randamentului și a vitezei de reacție, s-a căutat să se îndepărteze apa din sistem sub formă de azeotrop cu toluenul.

S-a folosit rășină schimbătoare de ioni Vionit CS-32 U, CS-32 și CS-3.

Utilizarea rășinilor schimbătoare de ioni drept catalizator permite obținerea diesterilor cu randamente mari comparativ cu reacția care are loc în absența catalizatorului. Din datele tabelului 2 rezultă un randament de 95% în cazul utilizării rășini Vionit CS-32 U cu o structură macroporoasă ridicată și, deci, cu capacitate de schimb mare. În cazul rășinilor Vionit CS-32 și CS-3, caracterizate prin porozitate scăzută se obțin randamente mai mici în diester 76, respectiv 66%, produșii fiind impurificați cu monoesterii respectivi. Dacă într-un sistem de coordonate se reprezintă timpul de esterificare în raport cu cantitatea de apă eliminată în decursul acestei reacții, se poate observa comportarea asemănătoare a rășinii Vionit CS-32 U cu acidul *p*-toluensulfonic (fig. 1).

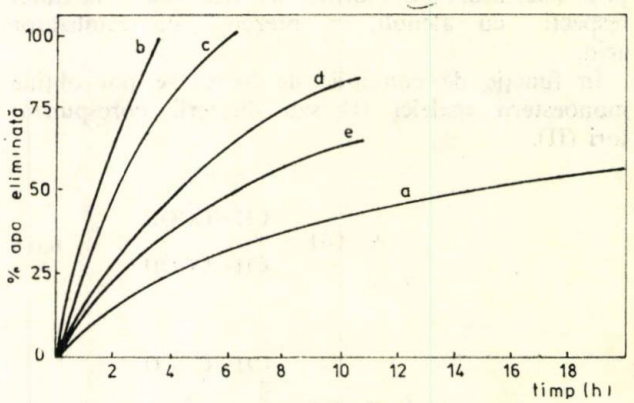


Fig. 1. Formarea bis-2-etilhexilmaleat:
a) în absența catalizatorului; b) cu acid *p*-toluensulfonic; c) cu Vionit CS-32; d) cu Vionit CS-3; e) cu Vionit CS-32 U.

În ceea ce privește cantitatea necesară de rășină se constată că un procent de 15% față de anhidrida maleică luată în reacție este suficientă pentru a obține randamente ridicate în diesteri.

Temperatura de lucru şi solventul au, de asemenea, un rol important în desfăşurarea reacţiei de esterificare. Randamente de peste 80% se obţin la temperaturi mai mari de 80°C. Creşterea temperaturii favorizează mărirea randamentului în diesteri, determinînd şi o accelerare a reacţiei. Astfel, după 190 min. se ajunge la un randament de 95% în diester în cazul unei temperaturi de lucru de 110°C (folosind ca solvent de antrenare a apei toluenul) şi numai de 78% la temperatura de 75°C.

Pe baza parametrilor optimi stabiliţi conform celor menţionate s-au extins studiile şi s-au efectuat esterificarea anhidridei maleice cu o serie de alţi alcooli, obţinîndu-se diesterii respectivi cu randamente de peste 89%, conform datelor din tabelul 3.

Tabelul 3

SINTEZA DIESTERILOR MALEICI ÎN PREZENŢĂ DE VIONIT CS-32 U

Nr. crt	Alcoolul esterificat	Timp de reacţie, h	Temperatură, °C	Randament, %	n_D^{20}
1	1-Hexanol	4,5	110	89,7	1,4458
2	1-Heptanol	4,5	110	92,3	1,4467
3	1-Octanol	4,5	110	95,6	1,4490
4	2-Octanol	4,5	110	95,2	1,4508
5	2-Etilhexanol	4,5	110	96,4	1,4502
6	1-Nonanol	5	110	93,8	1,4518
7	1-Decanol	5	110	93,1	1,4521*
8	1-Dodecanol	5	110	91,2	1,4596**

Notă: * determinarea s-a făcut la 25°C; ** determinarea s-a făcut la 60°C.

Extinderea cercetărilor asupra reacţiei de esterificare a anhidridei maleice cu alţi alcooli — de fapt cu alcoolii C_6—C_{12} — a avut loc ca urmare a preocupării de valorificare a fracţiei de alcooli rezultată ca subprodus în industria chimică.

Din datele tabelului 3 şi din figura 2 (alura curbelor cinetice este asemănătoare), se constată o reactivitate ceva mai pronunţată în cazul alcoolului 2-etilhexilic faţă de alcoolii izomeri 1-octanol, respectiv, 2-octanol.

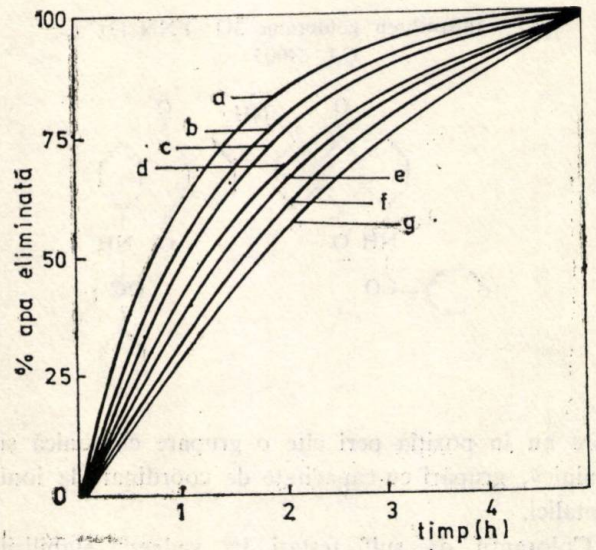


Fig. 2. Evoluţia esterificării pentru:
a) 2-etilhexanol; b) 1-octanol; c) 1-nonanol; d) 2-octanol; e) 1-heptanol f) 1-dodecanol; g) 1-hexanol.

Datele experimentale evidenţiază faptul că, în condiţiile menţionate, alcoolii din seria C_6—C_{12} se comportă în mod similar. Mai mult decît atît, alura cvasiidentică a curbelor prezentate în figura 2 sugerează posibilitatea aplicării acestei metode de esterificare cu rezultate bune la amestecuri de alcooli, fapt care ar aduce unele avantaje în cazul unor aplicaţii industriale (utilizarea esterilor ca agenţi tensioactivi, lubrifianţi, detergenţi etc. [1—10]).

Diesterii obţinuţi au fost caracterizaţi prin spectre în IR. În concordanţă cu datele de literatură [16, 23], se constată existenţa unei benzi în domeniul 1 720—1 740 cm^{-1} atribuită frecvenţei $\nu_{C=O}$. La valoarea de 1 640—1 657 cm^{-1} se află banda caracteristică vibraţiei de valenţă $\nu_{C=C}$ din moleculă. În zona 2 800—3 000 cm^{-1} apar vibraţiile de valenţă corespunzătoare grupelor $-CH_3 > CH_2$, şi $\geq CH$ din resturile alchil al moleculei. Lipsa din spectrele în IR a unor benzi de absorbţie în domeniul 3 500—3 600 cm^{-1} indică absenţa urmelor de monoesteri sau de acid liber şi, în consecinţă, confirmă puritatea diesterilor obţinuţi.

CONCLUZII

Studiile experimentale au permis stabilirea condiţiilor optime de obţinere a diesterilor maleici din anhidridă maleică şi alcooli C_6—C_{12}, folosind drept catalizator răşină schimbătoare de ioni de tip Vionit.

Din studiul parametrilor de reacţie, s-au constatat randamente de peste 90% în diesteri maleici la raportul molar alcool—anhidrică maleică de 2,5:1, timp de 4,5 h la temperatura de 110°C, în prezenţă de Vionit CS-32 U — răşină puternic acidă cu o capacitate de schimb şi o porozitate mare. Cantitatea de răşină utilizată este variabilă şi poate ajunge pînă la 15% faţă de cantitatea de anhidridă maleică luată în reacţie.

Diesterii obţinuţi au fost caracterizaţi prin metode fizico-chimice.

Bibliografie

1. DEMENCHENKO, P. A., şi SHAPOVAL, B. S., Koloid. Zhur. **31**, 1969, p. 345.
2. * * * Brevet Franţa, nr. 1372966, 1964.
3. * * * Brevet Anglia, nr. 1437898, 1976.
4. CHIFOR, A., Peintures, Pigments, Vernis, **48**, 1972, p. 3.
5. NICOLAEV, A. F. şi GALUTKINA, K. A. Khim. Prom., **10**, 1967, p. 763.
6. * * * Brevet R.F.G. nr. 1165586, 1961.
7. * * * Brevet U.R.S.S. nr. 327128, 1971.
8. * * * Brevet S.U.A. nr. 4091272, 1973.
9. * * * Brevet R.F.G. nr. 1291324, 1969.
10. * * * Brevet R.D.G. nr. 71359, 1970.
11. * * * Brevet S.U.A. nr. 3172904, 1965.
12. * * * Brevet R.F.G. nr. 1908517, 1976.
13. * * * Brevet S.U.A. nr. 3396111, 1968.
14. JEFFERY, G. H. şi VOGEL, A. J., J. Chem. Soc. 1948, p. 558.
15. SATTU, V., FEIN, M., L. şi FILACHIONE, E., M., J. Amer. Chem. Soc. 75, 1953, p. 4101.
16. NANU, I., şi POP, G., Rev. Roumaine Chim., **11**, 1966, p. 975.
17. * * * Brevet Belgia, nr. 655 602, 1965.
18. KYOSUKE TSUDA, J. Pharm., Soc. Japan **68**, 1948, p. 235.
19. KRUPESKAIA, A. N. şi NICKITIN, V. I., Zhur. Obshchei Khim., **69**, 1978, p. 328.
20. NICOLAEV, A. F. şi GALUTKINA, K. A., Khim. Prom. **44**, 1968, p. 110.
21. ISAGLYANTS, V. I. şi FEDOROVA, R. I., Zhur. priklad. Khim. **44**, 1971, p. 22..
22. * * * Brevet U.R.S.S., nr. 391027, 1974.
23. WALTON, W. C. şi HUGHES, R. B., Anal. Chem. **28**, 1956, p. 1388.

Intrat în redacţie: 13.VI.1986

LIGIA STOICA
RODICA CĂTUNEANU
CORNELIA BEJAN
IOANA JITARU

Separarea recuperativă prin complexare a coloranților din băile de vopsire uzate

II. Complexarea coloranților de cadă și de sulf cu Al (III)

C.Z.: 677.842.333.004.86

Se studiază condițiile de separare recuperativă prin complexare cu ionul Al (III) a coloranților de cadă și sulf existenți în flotele de vopsire uzate: pH-ul optim, consumul de reactiv complexant, posibilitatea refolosirii coloranților separați. Se discută interacțiunea colorant — Al (III) prin interpretarea spectrelor în IR și a termogramelor.

The work studies the conditions of separating and recovering the vat and sulphur dyes in the used dye baths by complexing with the Al (III) ion, namely: the optimal pH, the complexing reagent consumption, the recycling of the separate dyes. The dye—Al(III) interaction was studied by the interpretation of the IR spectra and thermograms.

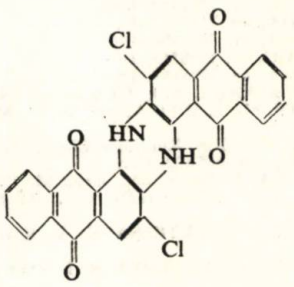
Исследованы условия рекуперативного отделения комплексированием ионом Al (III) ванных и сульфоновых красителей, существующих в использованных паровых флотах: оптимальный pH, расход комплексного реагента, возможность использования снова отделенных красителей. Исследовано взаймодействие краситель — Al (III) интерпретирования ИК спектров и термограмм.

O metodă simplă de separare a coloranților de cadă și de sulf din băile de vopsire uzate este complexarea cu cationi metalici tipici sau tranziționali.

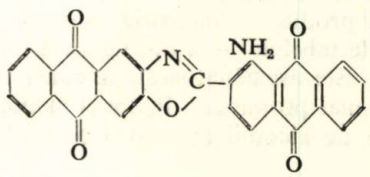
Utilizați pe scară largă la vopsirea bumbacului, coloranții de cadă și de sulf sînt substanțe greu solubile în apă; de aceea, pentru prepararea băilor de vopsire se realizează o reducere în mediu alcalin cu ditionit de sodiu și, respectiv, cu sulfură de sodiu la leucoderivați solubili, capabili de a se fixa ulterior pe fibră. După scoaterea materialului textil din baia de vopsire, leucoderivații se oxidează sub acțiunea aerului, regenerînd coloranții insolubili.

Coloranții de cadă testați în vederea stabilirii capacității lor de a forma chelați cu ionul Al(III) sînt:

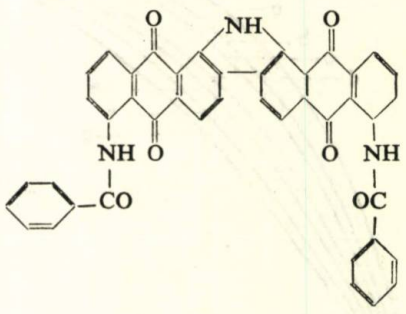
— Albastru de cadă BC (1)
Indanthrenblau BC C.I. 69825



— Indanthren rot FBB (2)
C.I. 67000



— Indanthren goldoranje 3G—FNN (3)
C.I. 69005

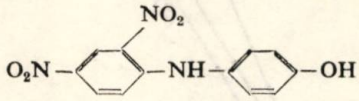


care au în poziția peri cîte o grupare chinonică și aminică, grupări cu capacitate de coordinare la ioni metalici.

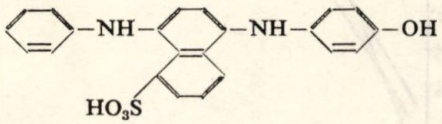
Coloranții de sulf testați în vederea stabilirii capacității lor de a forma complecși chelați cu ionul Al (III) sînt:

Conf. dr. ing. LIGIA STOICA, dr. ing. RODICA CĂTUNEANU, prof. dr. ing. CORNELIA BEJAN și dr. chim. IOANA JITARU, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

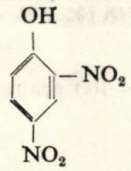
– Albastru închis de sulf (4)
Sulphur Black 9 C.I. 53230



– Verde strălucitor de sulf (5)
Sulphur Green 3 C.I. 53570



– Negru de sulf T (6)



Structurile reprezentate prin formulele (4, 5, 6) sînt materiile prime din care se prepară coloranţii de sulf. Acestea prin topire cu polisulfură de sodiu sînt transformate în aminofenoli, care sînt sulfuraţi prin fierbere cu o soluţie de sulfură de sodiu, oxidîndu-se la chinone, concomitent cu închiderea unui ciclu ditioazinic.

Este posibil ca leucoderivaţii acestor coloranţi să prezinte în poziţiile orto sau peri grupări fenolice, tiolice sau aminice, care pot forma complecşi chelatici cu Al (III).

Partea experimentală

În lucrare se prezintă rezultatele cercetării experimentale privind separarea recuperativă prin complexare cu cationul Al(III) a celor şase coloranţi.

Ţinînd seamă de condiţiile de precipitare a $Al(OH)_3$, de faptul că precipitarea este cantitativă în intervalul de $pH = 5-9$, iar precipitatul coloidal, voluminos, are suprafaţă de contact mare, care favorizează adsorbţia de ioni şi molecule străine, s-a avut în vedere realizarea următoarei succesiuni de reacţii:

Fazele I şi II sînt utilizate pentru precipitarea-recuperarea coloranţilor din băile de vopsire, iar faza a III-a, pentru reutilizarea colorantului solubilizat în mediu puternic alcalin, într-o nouă operaţie de vopsire.

Modul de lucru

S-au preparat soluţii de colorant cu concentraţie C_0 identică cu concentraţia băilor de vopsire şi soluţii cu concentraţia 1/10 C_0.

Pentru fiecare soluţie de colorant s-au stabilit prin metoda spectrofotometrică (spectrofotometrul Specol):

– lungimea de undă a maximului de absorbţie ((fig. 1 şi fig. 2);

– variaţia absorbanţei cu concentraţia (fig. 3 şi fig. 4).

S-a efectuat apoi precipitarea coloranţilor din soluţii diluate (1/10 C_0) cu cantităţi variabile de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ soluţie 10% într-un interval larg de *p*H.

S-a urmărit eficienţa precipitării coloranţilor în funcţie de:

– cantitatea de Al(III) folosită;

– *p*H-ul de precipitare.

Eficienţa separării s-a studiat spectrofotometric şi s-a calculat cu relaţia:

$$R\,\% = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) 100$$

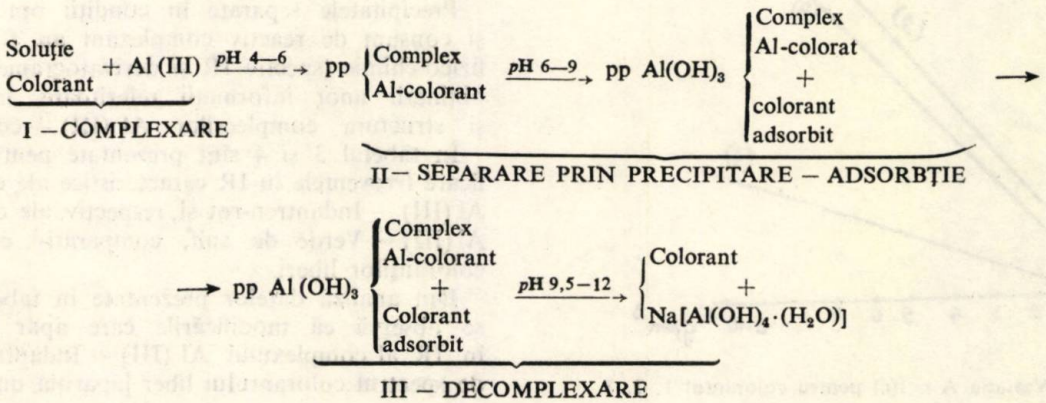
unde:

C_0 este concentraţia colorantului în soluţia iniţială;
C_t – concentraţia colorantului după separarea precipitatului.

Precipitatul, separat la condiţiile optime de *p*H şi consum de reactiv complexant, s-a prelucrat corespunzător prin spălare, filtrare, uscare şi s-a analizat pentru stabilirea atît a compoziţiei calitative şi cantitative, cît şi a structurii.

În acest scop s-au înregistrat spectrele în IR şi derivatogramele coloranţilor şi, respectiv, ale complecşilor chelaţi care au dovedit o bună comportare în ceea ce priveşte randamentele de separare (spectrofotometrul IR-Specord; Derivatograf (Q-1500).

Controlul *p*H-ului s-a efectuat cu *p*H-metrul MV-85.



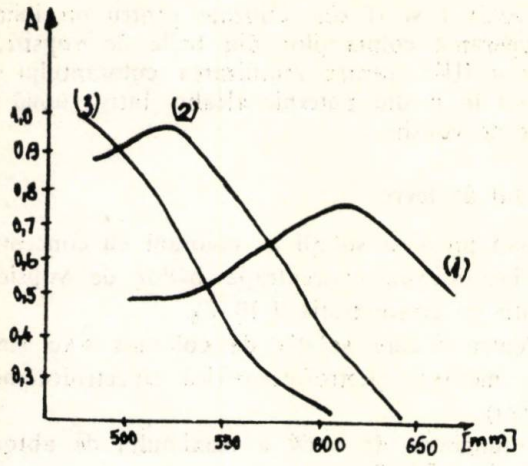


Fig. 1. Variaţia A = f(λ) pentru colorantul 1,2, 3.

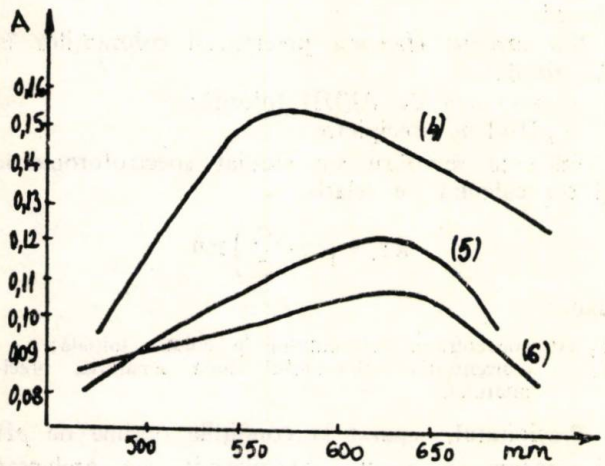


Fig. 2. Variaţia A = f(λ) pentru colorantul 4, 5, 6.

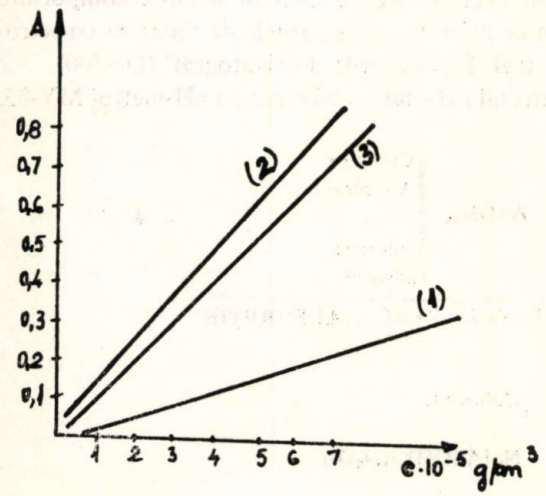


Fig. 3. Variaţia A = f(c) pentru colorantul 1, 2, 3.

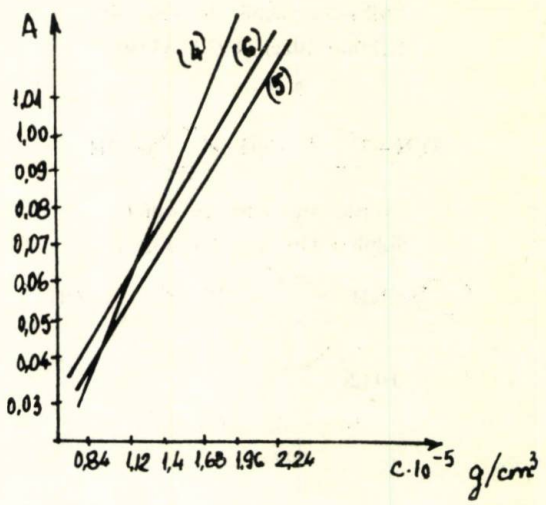


Fig. 4. Variaţia A = f(c) pentru colorantul 4, 5, 6.

Rezultate şi discuţii

Eficienţa precipitării leucoderivaţilor coloranţilor studiaţi cu ionul Al (III) este prezentată în tabelul 1.

Se observă o bună eficienţă a precipitării, chiar cu cantitate redusă de Al(III).

Precipitarea are loc instantaneu la adăugarea soluţiei de Al (III), iar separarea prin decantare se face într-un timp scurt (2—3 min), soluţia rezultată fiind incoloră. Deci, chelatizarea coloranţilor, de cadă şi de sulf este un proces mult mai rapid şi complet, comparativ cu chelatizarea coloranţilor azoici.

Studiul reacţiei de complexare a colorantului Albastru de cadă cu Al (III), la diferite valori ale *p*H-ului de precipitare, domeniul de *p*H 4—8, a evidenţiat menţinerea unor eficienţe ridicate pe întregul domeniu studiat (tabelul 1 poziţia 1).

Aceeaşi dependenţă se observă şi în cazul coloranţilor albastru de sulf, la care în domeniul de *p*H 4—10, eficienţa precipitării este constant ridicată (tabelul 2).

O creştere a *p*H-ului peste valoarea 10 determină solubilizarea precipitatului şi trecerea în soluţie a colorantului.

Din studiul eficienţei separării coloranţilor studiaţi cu consumul de ion Al (III) la *p*H-ul optim, s-au stabilit rapoartele molare de combinare Al (III): colorant. Astfel, în cazul colorantului Indantren rot, acest raport este 3:1, pentru *p*H 3,8—4,2, iar pentru colorantul Verde de sulf, acest raport este 4:1, la *p*H = 4,2.

Precipitatele separate în condiţii optime de *p*H şi consum de reactiv complexant au fost analizate fizico-chimic (spectre IR şi derivatograme) în scopul obţinerii unor informaţii referitoare, la formarea şi structura complecşilor Al (III) — colorant.

În tabelul 3 şi 4 sînt prezentate pentru exemplificare frecvenţele în IR caracteristice ale complexului Al (III) — Indantren-rot şi, respectiv, ale complexului Al (III) — Verde de sulf, comparativ cu spectrele coloranţilor liberi.

Din analiza datelor prezentate în tabelele 3 şi 4 se observă că modificările care apar în spectrul în IR al complexului Al (III) — Indantren-rot faţă de spectrul colorantului liber [apariţia unei frecvenţe

Tabelul 1

EFICIENȚA PRECIPITĂRII COLORANȚILOR DE CADĂ ȘI SULF LA DIFERITE CANTITĂȚI DE Al (III)

Nr.	Colorant C_0, pH, λ_{max}	Consum de $Al(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$		pH de complexare	Absorbanță reziduală, ε_t	Concentrația coloratului rezidual, C_t	Eficiența precipitării, R, %
		V_{sol}, cm³	g/cm³				
1	Albastru de cadă *BC* $C_0 = 10^{-3}$ g/cm³ pH = 12,1 $\lambda_{max} = 600$ nm $V_{pr} = 100$ cm³	10	1	4,15	0,01	$0,35 \cdot 10^{-4}$	99,65
		9	0,9	4,25	0	0	100
		7	0,7	4,52	0	0	100
		5	0,5	6,5	0	0	100
		4	0,4	7,8	0,02	$0,5 \cdot 10^{-4}$	99,5
		3	0,3	9,7	0,1	$0,5 \cdot 10^{-4}$	85,0
2	Indanthrenrot FBB $C_0 = 10^{-3}$ g/cm³ pH = 12,1 $\lambda_{max} = 525$ nm $V_{probă} = 100$ cm³	25	2,5	3,5	0	0	100
		10	1	4,1	0,095	$2,8 \cdot 10^{-5}$	97,2
		15	1,5	4,2	0,085	$2,6 \cdot 10^{-5}$	97,4
		12	1,2	4,3	0,070	$2,4 \cdot 10^{-5}$	97,6
		10	1,0	4,6 HO^- 7 →	0,065	$2,3 \cdot 10^{-5}$	97,7
		5	0,5	8,2	1,5	$0,9 \cdot 10^{-3}$	10
3	Indanthrengoldoranj $C_0 = 10^{-3}$ g/cm³ pH = 12 $\lambda_{max} = 440$ nm, $V_{pr} = 100$ cm³	10	1	4,4	0	0	100
		8	0,8	4,4	0	0	100
		7	0,7	4,4	0	0	100
		5	0,5	4,4	0	0	100
		4	0,4	4,4	0	0	100
		3	0,3	4,4	0	0	100
4	Albastru închis de sulf $C_0 = 7 \cdot 10^{-4}$ g/cm³ pH = 11,8 $\lambda_{max} = 600$ nm $V_{pr} = 100$ cm³	10	1	4,15	0,01	$0,15 \cdot 10^{-5}$	99,7
		9	0,9	4,25	0	0	100
		7	0,7	5,25	0	0	100
		5	0,5	6,25	0	0	100
		4	0,4	7,8	0,02	$0,34 \cdot 10^{-5}$	99,5
		3	0,3	9,7	0,1	$0,08 \cdot 10^{-5}$	98,7
5	Verde strălucitor de sulf $C_0 = 7 \cdot 10^{-4}$ g/cm³ pH = 11,7 $\lambda_{max} = 640$ nm $V_{pr} = 100$ cm³	10	1	4,08	0	0	100
		8	0,8	4,1	0	0	100
		6	0,6	4,2	0	0	100
		5	0,5	4,25	0	0	100
6	Negru de sulf PAN $C_0 = 7 \cdot 10^{-4}$ g/cm³ pH = 11,75 $\lambda_{max} = 630$ nm $V_{pr} = 100$ cm³	10	1	4,08	0	0	100
		8	0,8	4,10	0	0	100
		6	0,6	4,20	0	0	100
		5	0,5	4,25	0	0	100

Tabelul 2

EFICIENȚA PRECIPITĂRII COLORANTULUI VERDE DE SULF LA DIFERITE VALORI ALE *p*H-ului, CARACTERISTICILE PROBEI
$Co = 7 \cdot 10^{-4}$ g/cm³, *p*H = 11,7; *V*pr = 100 cm³

Nr. crt.	Consum de reactiv complexant $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$		*p*H după ad. Al(III)	Consum sol. NaOH		*p*H după ad. NaOH	Absorbanța rezidual ă ε_t	Concentrația rezidual ă C_t, g/cm³	*R*, %
	V, cm³	g		*V*, cm³	g				
1	6	0,6	4,2	0,5	0,1	4,35	0	0	100
2	6	0,6	4,2	1,0	0,2	4,8	0	0	100
3	6	0,6	4,2	1,5	0,3	7,25	0	0	100
4	6	0,6	4,2	,0	0,4	10,2	0	0	100
5	6	0,6	4,2	4,0	0,8	12	1,5	$7 \cdot 10^{-4}$	0

Tabelul 3

FRECVENȚE IR CARACTERISTICE ALE COLORANTULUI INDANTHREN ROT ȘI ALE COMPLEXULUI CU Al(III)

Frecvența benzilor de vibrație în IR, cm^{-1}		Atribuirea frecvențelor	Observații
Colorant	Complex Al(III)-colorant		
720—740	730—750	δ —în afara planului la benzenul substituit	—
	900—1 000	ν_{Al-OH}	în spectrul complexului apar benzi suplimentare datorate coordinării Al(III)
1 340—1 400	1 340 (umăr); 1 360 (bandă foarte intensă	ν_{C-C} din benzenul orto substituit ν_{Al-O}; ν_{C-O}	—
1 500		$\nu_{C=N}$	—
1 635—1 680	1 630—1 655	ν_{C-O}	in spectrul complexului apar modificări datorită coordinării Al (III) la oxigen
3 400—3 600	3 400—3 600	ν_{N-H}, ν_{O-H}	

Tabelul 4

FRECVENȚE ÎN IR CARACTERISTICE ALE COLORANTULUI VERDE DE SULF ȘI ALE COMPLEXULUI CU Al(III)

Frecvența benzilor de vibrație în IR, cm^{-1}		Atribuirea frecvențelor	Observații
Colorant	Complex Al(III)-colorant		
720—760	720—760	δ — în afara planului la benzenul substituit	—
1 135—1 210	1 180 (bandă largă, intensă)	ν_{OH}, ν_{Al-O}	—
1 360; 1 420	1 360; 1 425	ν_{C-C} din benzenii substituiți	—
	1 650 (bandă largă, intensă)	δ_{HOH}	în spectrul complexului apare o bandă suplimentară datorată apei de coordinație
2 890 (cm); 3 400—3 600 (bandă largă medie)	3 200—3 600 (bandă largă)	ν s, as N ν_{OH} caracteristică grupării OH fenolice din colorant și H_2O de coordinație din complex	prezența OH în spectrul în IR al complexului se datorește H_2O de coordinație și nu OH fenolic.

suplimentare ν_{Al-O-H}, modificări în domeniul frecvenţelor $\nu_{C=O}$ ale sistemului chinoidic care participă la coordinarea cu Al(III)] susţin coordinarea Al (III) şi formarea unui complex chelat Al (III) — Indanthren rot.

De asemenea modificările care apar în spectrul IR al complexului Al (III) — Verde de sulf, în comparaţie cu spectrul colorantului liber (apariţia unor frecvenţe suplimentare ν_{Al-O}, δ_{HOH} caracteristică apei de coordinaţie) susţin coordinarea Al (III) la colorant ca şi prezenţa unor molecule de apă de coordinaţie în complexul Al (III) — colorant.

Pentru confirmarea formării unor chelaţi Al (III) — colorant au fost înregistrate în paralel termogramele colorantului şi ale chelatului Al-colorant şi acestea au fost comparate cu termograma hidroxidului de aluminiu [5].

În figura 5 se prezintă pentru exemplificare termogramele colorantului Indanthren-rot (*a*) şi ale complexului cu Al(III) (*b*), care indică pentru chelat o pierdere masivă de apă la temperatura de 110°C, care se datoreşte atît umidităţii higroscopice a chelatului care a fost uscat doar la 50—60°C, pentru a se evita descompunerea termică, cît şi eliminării apei de coordinaţie, legată slab în aceşti chelaţi. Aceste termograme sînt total deosebite de termograma $Al(OH)_3$ [5], în care eliminarea apei apare la temperaturi mai mari de 300°C, conducînd într-o primă fază la AlO(OH) şi apoi, la temperaturi de peste 500°C, la Al_2O_3.

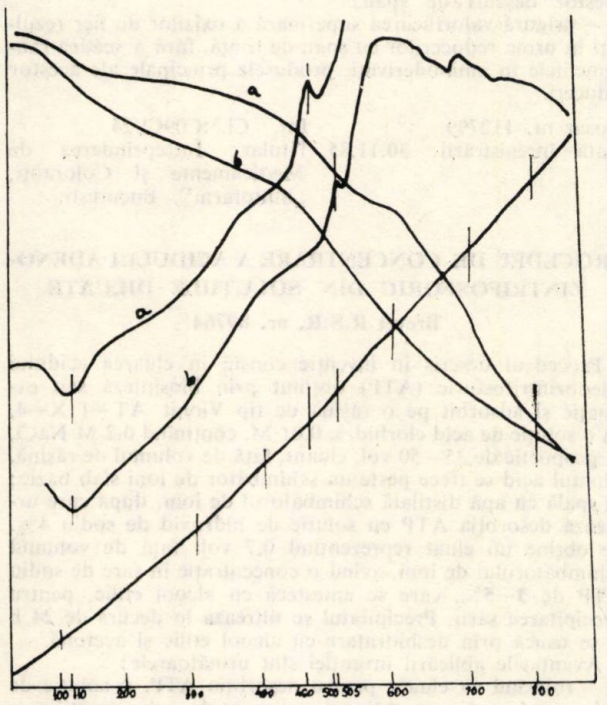


Fig. 5. Derivatogramele colorantului Iridantren rot (*a*) şi a complexului cu Al (III) (*b*).

Prin faptul că termograma complexului colorant —Al(III) se deosebeşte de termograma hidroxidului de aluminiu, se infirmă ipoteza separării colorantului prin adsorbţie pe gelul de $Al(OH)_3$ care se formează la $pH \geqslant 4{,}5$.

Cercetarea efectuată demonstrează posibilitatea formării unor complecşi chelaţi insolubili în mediu acid ($pH = 4-5$), care se pot separa din soluţii şi, ca urmare, permit epurarea apelor reziduale.

Referitor la posibilitatea de refolosire a acestor precipitate într-o nouă operaţie de vopsire, s-a studiat solubilizarea complecşilor obţinuţi la condiţiile optime de *p*H şi consum de Al(III) în soluţie alcalină de ditionit de sodiu (5%) pentru coloranţii de cadă şi o soluţie alcalină de sulfură de sodiu pentru coloranţii de sulf. Soluţia rezultată s-a diluat cu o cantitate maximă de apă, după care s-a testat procesul de vopsire a fibrelor de bumbac. Din compararea probelor de vopsire efectuate cu soluţie de coloranţi recuperaţi, cu probe vopsite cu coloranţi originali, rezultă o bună comportare a coloranţilor de sulf şi o fixare mai lentă a coloranţilor de cadă.

Prezenţa aluminiului sub formă $Na[Al(OH)_4(H_2O)_2]$ nu afectează operaţia de vopsire, întrucît pentru toţi coloranţii studiaţi vopsirea se efectuează în mediu bazic.

În figura 6 se prezintă o variantă de separare recuperativă a coloranţilor de sulf şi cadă, existenţi în flotele rezultate la vopsirea fibrelor de bumbac.

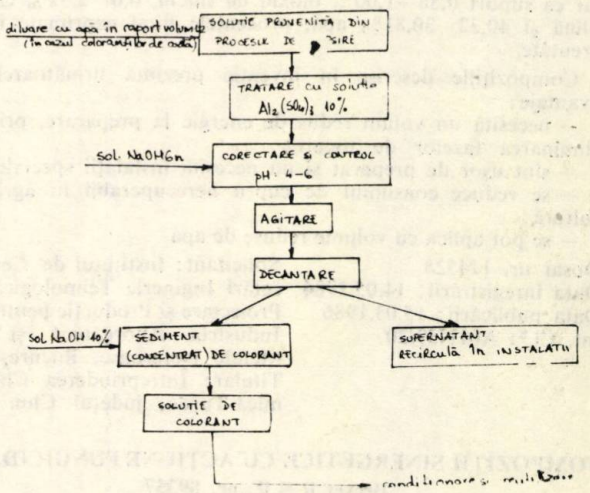


Fig. 6. Variantă de recuperare prin complexare cu cationi Al (III) a unor coloranţi de sulf şi de cadă.

Concluzii

Reacţia de complexare dintre ionii Al (III) şi coloranţii de sulf şi cadă din băile de vopsire uzate, cu concentraţii variind între 10^{-4} şi 10^{-5} g/cm³, poate fi aplicată atît în scopul depoluării apelor reziduale, deoarece apele rezultate după tratare cu ioni Al (III) în condiţiile menţionate pot fi deversate în emisari sau pot fi recirculate în procesul de fabricaţie, cît şi în scopul recuperării coloranţilor.

Metoda prezintă avantajul că precipitatele obţinute, după solubilizare în mediu alcalin cu adaos de agent reducător, pot fi neutilizate într-o nouă operaţie de vopsire, fie ca atare, fie cu adaos de colorant proaspăt.

Bibliografie

1. BREZEANU, M. şi SPACU, P. „Chimia combinaţiilor complexe" Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1974.
2. GRINBERG, A. A. „Introducere în chimia combinaţiilor complexe" (traducere l. rusă), Ed. Tehnică, Biucureşti, 1957.
3. NENIŢESCU, C. D. „Chimie organică" II, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1974, p. 446.
4. ZIMMERMANN, N. „Photometric Metal and Water Analyses" — Wisson -schaftlich Werkagesello schaft MBH, Stuttgart, 1962.
5. BUSEV, A. I. şi POLIANSKI, N. G. „The Uses of organic Reagents in Inorganic Analyses". Pergamon Press, New York, 1960
6. CHARLOT, G. „L'analyse qualitative et les reactions en solutions", Masson, Paris, 1963.
7. BELLAMY, L. J. „The infrared spectra of complex molecules", London, 1962.
8. STOICA, L., CĂTUNEANU, R. şi BEJAN, C. Rev. Chim. (Bucureşti), 37, nr. 1, 1987. p, 18.

Intrat în redacţie: 23.IX.1986

brevete

COMPOZIŢII FUNGICIDE SINERGETICE

Brevet R.S.R. nr. 89321

Compoziţiile fungicide sinergice sub formă de suspensii, conform invenţiei, sînt destinate combaterii unor boli în viticultură, legumicultură, pomicultură, la culturile de cartof, tutun, etc. şi au ca substanţă activă 4,5% din amestecul sinergetic de cimoxanil (2-ciano-N-etilcarbamoil-metatoxiiminoacetamidă) şi metalaxil [metil N-(2-metoxiacetil)-N-(2,6--xilil)-alanilat] în raportul componenţilor de 2 : 1 pînă la 1—2 şi 40% oxiclorură de cupru. Ca agenţi de condiţionare şi stabilizare au 2,0—5,0% moliftan (lignosulfonat de sodiu), 1,0—5,0% dispersil (sare de sodiu a acidului dinaftilmetansulfonic), 1,8—3,0% alcool polivinilic, 3,0—5,0% polietilenglicol cu greutatea moleculară 200, 0,5—1,0% clorură de calciu, 0,5—1,0% alcool etilic, 0,0—0,5% *p*-formaldehidă, iar ca suport 0,58—1,00% bioxid de siliciu, 0,0—2,32% caolină şi 40,32—30,81% apă, procentele fiind exprimate în greutate.

Compoziţiile descrise în invenţie prezintă următoarele avantaje:

— necesită un volum redus de energie la preparare, prin eliminarea fazelor de uscare;

— sînt uşor de preparat şi nu necesită instalaţii speciale;

— se reduce consumul de cupru nerecuperabil în agricultură;

— se pot aplica cu volume reduse de apă

Dosar nr. 114528
Data înregistrării: 14.05.1984
Data publicării: 15.03.1986
Int. Cl.[3]: A01N59/20

Solicitant: Institutul de Cercetări Inginerie Tehnologică, Proiectare şi Producţie pentru Industria Anorganică şi Metale Neferoase, Bucureşti
Titular: Întreprinderea Chimică-Turda, judeţul Cluj.

COMPOZIŢII SINERGETICE CU ACŢIUNE FUNGICIDĂ

Brevet R.S.R. nr. 89357

Compoziţiile fungicide sinergetice descrise în invenţie sînt destinate utilizării în protejarea culturilor agricole de unele boli criptogame şi au drept substanţă activă 20—75% din amestecul sinergetic de ziram cu metalaxil, în raport de 2 : 1 pînă la 10—1, 0,0—7% oxiclorură de cupru. Ca agenţi de condiţionare au 2,5—5% moliftan (lignosulfonat de sodiu) şi 2,6—4% dispersil (sare de sodiu a acidului dinaftilmetansulfonic), iar ca ingredienţi 1,5—9,7% bioxid de siliciu şi 3,1—14,4% caolină, procentele fiind exprimate în greutate.

Compoziţiile conform invenţiei prezintă următoarele avantaje:

— datorită efectului sinergic se reduce consumul de substanţă activă fără a fi afectată acţiunea biologică;

— se previne selectarea de forme rezistente ale agenţilor fitopatogeni combătută;

— se micşorează efectul represiv al cuprului prin micşorarea cantităţii aplicate.

Dosar nr. 114530
Data înregistrării: 14.05.1984
Data publicării: 15.03.1986
Int. Cl.[3]: A01N59/20

Solicitant: Institutul de Cercetare, Inginerie Tehnologică, Proiectare şi Producţie pentru Industria Anorganică şi Metale Neferoase, Bucureşti
Titular: Întreprinderea Chimică Turda, judeţul Cluj

PROCEDEU DE OBŢINERE A UNUI PIGMENT GALBEN DIN SERIA OXIZILOR DE FIER

Brevet R.S.R. nr. 88347

Procedeul constă în reducerea nitroderivaţilor aromatici cu şpan de fontă, în prezenţa soluţiilor apoase de electroliţi cu conţinut de fier şi aluminiu, în mediu slab acid, la temperaturi de 80—100°C. Iniţial, se adaugă 0,25—0,45 mol aluminiu sub formă de şpan de aluminiu sau de aliaje de duraluminiu la 1 mol nitroderivat supus reducerii, după care suspensia de pigment separată prin filtrare se tratează cu 0,15—0,4 mol acid clorhidric soluţie 32% la 1 mol nitroderivat aromatic iniţial, în vederea eliminării fierului metalic dispersat în masa de pigment.

Aplicarea invenţiei prezintă următoarele avantaje:

— permite obţinerea unui pigment din seria oxizilor de fier, cu compoziţia unitară, lipsit complet de fier metalic, îndepărtarea acestuia realizîndu-se prin metode chimice şi fizice;

— foloseşte în locul clorurii de aluminiu şpan de aluminiu sau de duraluminiu, asigurîndu-se valorificarea superioară a acestor deşeuri de şpan;

— asigură valorificarea superioară a oxizilor de fier rezultaţi în urma reducerilor cu şpan de fontă, fără a scădea randamentele în aminoderivaţi, produsele principale ale acestor reduceri.

Dosar nr. 112799
Data înregistrării: 30.11.85

Int. Cl.[3]:C09Cl/24
Titular: Întreprinderea de Medicamente şi Coloranţi, „Sintofarm", Bucureşti.

PROCEDEU DE CONCENTRARE A ACIDULUI ADENOZINTRIFOSFORIC DIN SOLUŢIILE DILUATE

Brevet R.S.R. nr. 89764

Procedeul descris în invenţie constă în eluarea acidului adenozintrifosforic (ATP) obţinut prin biosinteză sau extracţie şi adsorbit pe o răşină de tip Vionit AT—1 X—4, cu o soluţie de acid clorhidric 0,01 M, conţinînd 0,2 M NaCl, în proporţie de 35—50 vol. eluant, faţă de volumul de răşină. Eluatul acid se trece peste un schimbător de ioni slab bazic; se spală cu apă distilată schimbătorul de ioni, după care urmează desorbţia ATP cu soluţie de hidroxid de sodiu 4%. Se obţine un eluat reprezentînd 0,7 vol. faţă de volumul schimbătorului de ioni, avînd o concentraţie în sare de sodiu ATP de 3—5%, care se amestecă cu alcool etilic, pentru precipitarea sării. Precipitatul se filtrează în decurs de 24 h şi se usucă prin deshidratare cu alcool etilic şi acetonă.

Avantajele aplicării invenţiei sînt următoarele:

— folosind ca eluant pentru desorbţia ATP, o soluţie de hidroxid de sodiu, se obţine direct sarea de sodiu cu utilizare terapeutică;

— permite simplificarea izolării ATP, sorbţia substanţei active din eluatul acid cu ATP realizîndu-se fără modificarea *p*H sau fără alte prelucrări.

Dosar nr. 114831
Data înregistrării: 01.06.84
Data publicării: 30.07.86
Int. Cl.[3]: B01F15/04// C12P19/30

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice, Bucureşti.
Titular: Întreprinderea de Medicamente „Biofarm", Bucureşti.

ILEANA ŞERBAN
VASILE ŞERBAN
AURELIA MEGHEA
OLGA CUZA

Comportarea 1-oxa-4-aza-spiro-(4,5)-decanului ca ligand faţă de Cu (II)

C.Z.: 546.562-386

A fost testată capacitatea de coordinare a 1-oxa-4-aza-spiro-(4,5)-decanului faţă de Cu(II). S-a constatat că are loc o scindere a liganduluí în ciclohexanonă şi etanolamină, aceasta din urmă formînd compuşi de tipul $[Cu(mea)_2(SCN)_2(H_2O)]$, $[Cu(mea)_3](ClO_4)_2$ *şi* $[Cu(mea)_4(alcool)_2](ClO_4)_2$; *(mea = monoetanolamină). Noii compuşi au fost studiaţi prin analiză chimică elementară, cromatografie, spectre în IR, UV-Viz. şi RES.*

The coordinating capacity of the 1-oxa-4-aza-spiro-(4,5)-decane was tested as compared to Cu (II). The ligand splits to cyclohexanone and ethanolamine, the latter forming the following compounds: $[Cu(mea)_2(SCN)_2(H_2O)]$, $[Cu(mea)_3](ClO_4)_2$ *and* $[Cu(mea)_4(alcohol)_2](ClO_4)_2$; *(mea = monoethanolamine). The new compounds were studied by elementary chemical analysis, chromatography, IR, UV Viz. and RES spectra.*

Испыталась способность координирования 1-окса-4-аза-спиро-(4,5)-декана относительно Cu (II). Отмечалось, что имеет место разложение лиганда в циклогексаноне и этаноламине, последний образуя соединения типа $[Cu(мэа)_2(CKH)_2(H_2O)]$, $[(Cu(мэа)_3](ClO_4)_2$ *и* $[(Cu(мэа)_4(спирт)_2](ClO_4)_2$; *(мэа = моноэтаноламин). Новые соединения были исследованы элементарным химическим анализом, хроматографией ИК, УФ-Виз и РЕС спектрами.*

Ionul de Cu(II) prezintă o mare capacitate de a forma combinaţii complexe, în special cu o structură plan — pătrată şi mai puţin octaedrică sau tetraedrică [1—4]. Configuraţia electronică d^9 a ionului de Cu(II) neavînd o simetrie cubică, duce la forme distorsionate ale stereochimiei de bază, mărimile scindărilor energetice electronice în complecşii acestui ion tinzînd să fie mai mari decît pentru orice metal din prima serie de tranziţie. Proprietăţile electronice ale compuşilor de Cu(II) sînt, astfel, relativ sensibile la stereochimiile adoptate. Calcule detaliate au arătat că structurile alungite sînt, de obicei, mai favorizate din punct de vedere energetic decît cele compacte.

În această lucrare, s-a testat posibilitatea de coordinare a 1-oxa-4-aza-spiro(4, 5) decanului faţă de ionul Cu(II).

Prin schimbarea condiţiilor de lucru (raport de combinare a reactanţilor, temperatura de reacţie şi solvent) s-au separat compuşi în formă analitic pură. În primele încercări, s-a refluxat sarea de cupru dizolvată în apă sau alcool etilic cu cantitatea de ligand corespunzătoare raporturilor Cu^{II}: ligand = 1:2, 1:3 şi 1:4. La amestecarea reactanţilor, rezultă o soluţie colorată intens în albastru care, prin refluxare, trece în verde smarald. La încălzire prelungită, compuşii se descompun, rezultînd oxid de cupru. Încercările următoare s-au efectuat la temperatura camerei. Raportul optim de combinare cupru: ligand s-a găsit a fi 1:4, la care reacţionează întreaga cantitate de sare de cupru.

Ionul de Cu(II) şi compusul spiranic formează în mediu apos, la raporturi molare de 1:4, soluţii intens colorate în albastru, în care sînt prezente, fără îndoială, specii de tipul tetraminelor, uşor solubile şi foarte stabile, care n-au putut fi izolate ca atare. În anumite condiţii şi în prezenţa anionilor voluminoşi, ca BF_4^-, $[(B(C_6H_5)_4]^-$, $C_6H_4C_2O_4H^-$, SCN^-, sau ClO_4^-, s-au putut separa combinaţii complexe ale Cu(II) în stare solidă, ca precipitate cristaline, de culoare albastră, uneori verde. S-au analizat numai combinaţiile complexe conţinînd anionii SCN^- şi ClO_4^-. S-au obţinut următorii compuşi (*mea* = monoetanolamina):

$[Cu(mea)_2(SCN)_2(H_2O)_2]$ (I)

$[Cu(mea)_3(ClO_4)_2$ (II)

$[Cu(mea)_4(CH_3OH)_2](ClO_4)_2$ (III)

$[Cu(mea)_4(C_2H_5OH)_2](ClO_4)_2$ (IV)

Compusul (I) a fost obţinut prin tratarea cu exces de sulfocianură de amoniu a soluţiei albastre (concentrată prin încălzire moderată, avansată, pînă la

Dr. chim. ILEANA ŞERBAN, dr. chim. VASILE ŞERBAN, dr. chim. AURELIA MEGHEA şi dr. chim. OLGA CUZA, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.

consistență siropoasă) rezultată prin reacția compusului spiranic cu soluție apoasă de sulfat sau clorură de cupru (II).

Compusul (II) s-a obținut prin tratarea soluției de sulfat de cupru (II) cu compusul spiranic și perclorat de bariu, macerarea și filtrarea sulfatului de bariu urmată de concentrarea și menținerea la rece a soluției rezultate.

Compusul (III) se obține prin tratarea percloratului de cupru (II) cu compusul spiranic în mediu de alcool metilic după acidularea soluției cu acid acetic.

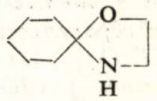
Ultimul compus rezultă la efectuarea aceleiași reacții în alcool etilic, fără a fi necesară acidularea mediului de reacție.

Monoetanolamina dă, în mod obișnuit, cu sărurile de cupru(II) compuși ionici de forma $Cu(mea)_4^{2+}$ [5], iar la *p*H mare dă specii neîncărcate de tipul CuL_2.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Ca săruri de plecare, s-au folosit sulfatul de cupru (II), acetatul de cupru (II) și percloratul de cupru (II).

Ligandul (V) a fost obținut prin refluxarea unor cantități echimoleculare de ciclohexanonă și monoetanolamină în benzen cu îndepărtarea apei azeotrop într-o trapă Dean-Stark [7].



(V)

Purificarea lui s-a făcut prin distilare, obținîndu-se un produs lichid, incolor cu indice de refracție $n_D = 1{,}4820$ și cu temperatura de fierbere 70—4°C/8 mmHg.

Spectrele de absorbție în IR au fost înregistrate în regiunea 400—4 000 cm^{-1} la un spectrometru Perkin-Elmer 42, în pastilă de bromură de potasiu.

Spectrele electronice în reflexie s-au înregistrat pe un spectrofotometru VSU 2 — Yena Zeiss.

Spectrele de RES s-au înregistrat pe un aparat ART5-IFIN București funcționînd în bandă de frecvențe X și s-au calculat față de un etalon de mangan (II).

1. Ditiocianatodiacvobis(etanolamin)Cu(II) (I)

La o soluție apoasă de acetat de cupru (II) (3,4 g în 20 ml apă) se adaugă ligandul (6 ml) în raport $Cu:L = 1:4$. Se formează o soluție albastru intens. Adăugarea unui exces de sulfocianură de amoniu (1:6) sub formă de soluție apoasă concentrată duce la separarea din mediul de reacție a unui precipitat abundent, albastru cenușiu. Se filtrează, se spală cu alcool și se usucă la vid. P.t. = 155°C.

2. Dipercloratotris(etanolamin)Cu(II) (II)

O soluție apoasă concentrată de sulfat de cupru (2,5 g) se amestecă prin agitare cu o cantitate de ligand corespunzătoare raportului 1:4 (6 ml). Soluția albastru intens rezultată se tratează cu perclorat de bariu (3,4 g). Sulfatul de bariu format se macerează pe baie de apă, timp de o oră, după care se filtrează. Soluția obținută se evaporă la jumătate de volum pe baie de apă, apoi se lasă pînă a doua zi la aer. Se separă cristale albastru violet care se filtrează, se spală cu alcool și se usucă la vid. P.t. = 143°C.

3. Dipercloratobis(metanol)tetra(etanolamin)Cu(II) (III)

Peste percloratul de cupru (2,6 g) în metanol (20 ml) se adaugă ligand (6 ml). Apare o culoare verde smarald. Se adaugă acid acetic (1 ml). Culoarea devine albastră. Se concentrează pe baie de apă la jumătate de volum; lăsat la frigider peste noapte apar cristale albastre care se filtrează, se spală cu metanol și se usucă la vid. P.t. = 180°C.

4. Dipercloratobis(etanol)tetra(etanolamin)Cu(II) (IV)

Percloratul de cupru (2,6 ml) soluție apoasă se amestecă cu ligandul (6 ml). Soluția albastră obținută se concentrează la sec, cînd trece în verde. Prin mojarare cu alcool etilic se separă un precipitat albastru. Se filtrează, se spală cu etanol și se usucă la vid. P.t. = 170°C.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Combinațiile complexe obținute sînt pulberi cristaline cu puncte de topire cuprinse între 145—180°C, colorate intens în albastru.

Procentul de carbon în compușii obținuți este mult mai mic decît cel ce ar corespunde oricărui compus în care la atomul de cupru s-ar coordina molecula întreagă a compusului spiranic. Compoziția chimică (tabelul 1) arată că la formarea

Tabelul 1

ANALIZA CHIMICĂ ELEMENTARĂ A COMPUȘILOR CUPRULUI (II) CU ETANOLAMINA

Compusul	C, %	H, %	Cu, %	Culoare	P.t., °C
$[Cu(mea)_2(SCN)_2(H_2O)_2]$	18,08 (18,32)	4,2 (4,5)	17,11 (16,92)	albastru-gri	155
$[Cu(mea)_3](ClO_4)_2$	16,16 (16,22)	4,7 (4,9)	14,40 (14,00)	albastru-violet	145
$[Cu(mea)_4(CH_3OH)_2](ClO_4)_2$	19,70 (19,41)	5,15 (5,4)	13,70 (13,82)	albastru	180
$[Cu(mea)_4(C_2H_5OH)_2](ClO_4)_2$	22,10 (22,50)	5,9 (6,1)	13,20 (13,05)	albastru	170

Obs.: În paranteză se dau valorile teoretice.

acestora a avut loc scindarea moleculei compusului spiranic în ciclohexanonă și etanolamină, urmată de coordinarea acesteia din urmă la atomul metalic. La aceeași concluzie se ajunge și din studiul spectrului de absorbție în infraroșu al compușilor obținuți, din care lipsesc benzile de absorbție caracteristice ciclului hexanic. Observația este confirmată și cromatografic: extractul cloroformic al soluțiilor albastre conține ciclohexanonă liberă, dar nu conține compusul spiranic și nici etanolamină.

Structura compușilor obținuți în această lucrare a fost elucidată prin studiul spectrelor de vibrație, electronice și de rezonanță electronică de spin.

În tabelul 2, se dau principalele benzi de absorbție în infraroșu. În regiunea 3 300—3 550 cm^{-1} se produc o serie de modificări ale frecvențelor vibrațiilor de valență ale grupărilor hidroxil și amină.

Spectrele electronice ale celor patru combinații (fig. 1) prezintă în ultraviolet o bandă la 280 nm, caracteristică tranziției $n—\pi^*$ a grupării amino din ligandul organic.

Absorbția dominantă din vizibil, care conferă culoarea albastră a acestor combinații, este dată de o bandă largă, structurală, cu maximele între 600—650 nm, având arii diferite, ceea ce indică grade diferite de distorsiune de la geometria octaedrică. Compusul (I) prezintă un maxim pronunțat la 350 nm, iar compușii (III) și (IV) câte un umăr, caracteristic transferului de sarcină ligand — metal care este evident, mult mai intens în cazul participării anionului SCN^- ca ligand în sfera internă de coordinare. Similitudinea spectrelor electronice ale compușilor (III) și (IV) indică structuri asemănătoare.

Tabelul 2

BENZI DE ABSORBȚIE ÎN INFRAROȘU ALE MONOETANOLAMINEI (*mea*) ȘI ALE COMPUȘILOR Cu(II)—*mea*

Compusul	Benzi în IR, cm^{-1}					
$C_5H_{15}ON$	νNH	as νCH_2 +	sim νCH_2	δCH_2	WCH_2	νO—
	3 310	2 850—	2 970	1 450	1 300	920
$HO-CH_2-CH_2-NH_2$(*mea*)	νOH	νNH	νCH_2	δNH		
	3 350	3 310	2 860—	1 605		
			2 940			
$[Cu(mea)_2(SCN)_2(H_2O)_2]$	νOH	νNH	νCH_2	C≡N	δNH	δC—S
	3 450	3 300	2 920	2 120	1 600	680
$[Cu(mea)_3](ClO_4)_2$	νOH	νNH	νCH_2	δNH	νClO_4	δClO_4
	3 430	3 300	2 850	1 590	1 080	620
			2 950			
$[Cu(mea)_4(CH_3OH)_2](ClO_4)_2$	νOH	νCH_2	δNH	νClO_4	δClO_4	
	3 400	2 850	1 590	1 100	610	
$[Cu(mea)_4\ (C_2H_5OH)_2](ClO_4)_2$	νOH	νNH	νCH_2	δNH	νClO_4	δClO_4
	3 300—	3 500	2 800	1 590	1 050	610

În spectrul compusului (I) la 3 450 cm^{-1} apare o bandă largă datorită moleculelor de apă coordinate. Între 3 150 și 3 350 cm^{-1}, în spectrele compușilor (I), III) și (IV) apar mai multe benzi ascuțite datorită frecvenței vibrației de valență a grupărilor amino coordinate și vibrației de valență a grupării hidroxil libere. În spectrul în IR al compusului (II) se observă o bandă largă cuprinzînd vibrațiile de valență a grupărilor amino și hidroxil coordinate, sugerînd bidentarea etanolaminei la atomul metalic. Banda de la 1 605 cm^{-1} din etanolamina liberă, atribuită vibrației de deformare a grupării amino, se deplasează la 1 590 cm^{-1} în toți compușii obținuți.

Deplasarea benzii δ_{C-S} de la 746 cm^{-1} din ionul liber SCN^- la 680 cm^{-1} în compușii analizați și ai benzii $\nu_{C\equiv N}$ de la 2 050 cm^{-1} la 2120 cm^{-1}, duce la concluzia că, în compusul (I), anionul SCN este coordinat în prima sferă și că el se leagă de atomul metalic prin atomul de sulf [6].

Poziția benzilor de valență și de deformare corespunzătoare anionului ClO_4^- indică prezența acestuia în a doua sferă de coordinare în toți cei trei perclorați.

Aceste aprecieri au fost confirmate și completate prin analiza spectrelor de rezonanță electronică de spin.

Tabelul 3

VALORILE FACTORILOR *g* AI COMPUȘILOR Cu(II) CU *mea*

Compusul	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$
(I) $[Cu(mea)_2(SCN)_2(H_2O)_2]$	2,249	2,072
(II) $[Cu(mea)_3](ClO_4)_2$	2,051	2,129
(III) $[Cu(mea)_4(CH_3OH)](ClO_4)_2$		2,126
(IV) $[Cu(mea)_4(C_2H_5OH)](ClO_4)_2$		2,220

Din figura 2 se constată că în compusul (I) forma liniei RES corespunde unei distorsiuni puternic alungită axial ($g_{\parallel} > g_{\perp}$) tinzînd spre plan-pătrat, în concordanță cu geometria octaedrică în care ligandul organic și anionul SCN coordinează în planul ecuatorial, iar celelalte două puncte de coordinare sînt satisfăcute prin interacțiuni mult mai slabe cu cele două molecule de apă. Dimpotrivă, în compusul (II) este pusă în evidență o geometrie

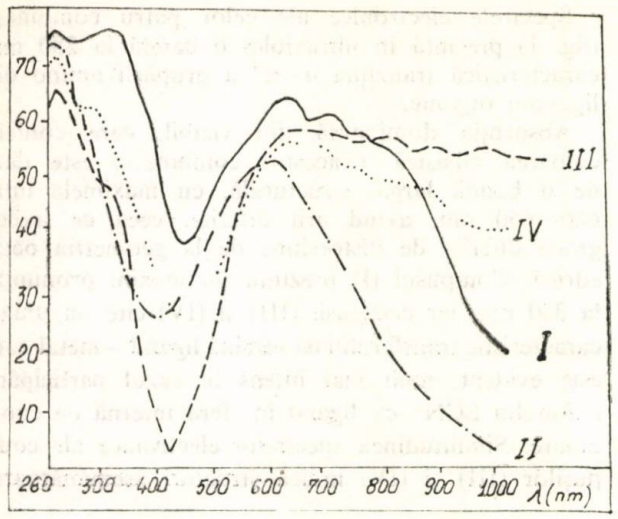


Fig. 1. Spectrele electronice în reflexie:

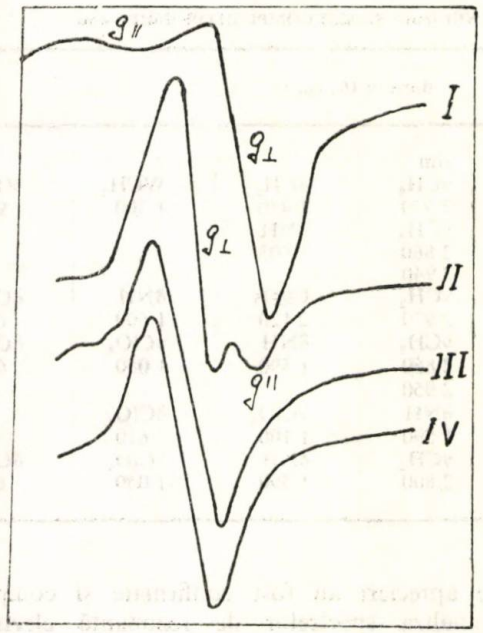
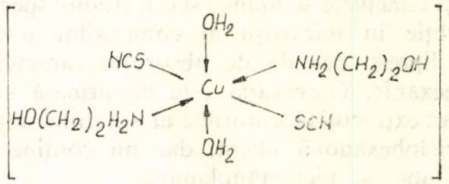


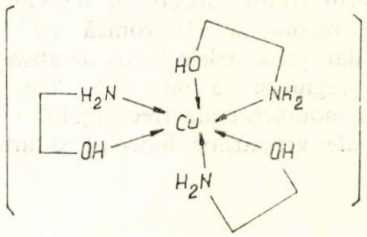
Fig. 2. Spectrele de RES ale compușilor de Cu(II) cu monometanolamină.

de octaedru comprimat axial ($g_{\parallel} < g_{\perp}$), indicînd o interacțiune puternică în direcția perpendiculară pe planul ecuatorial.

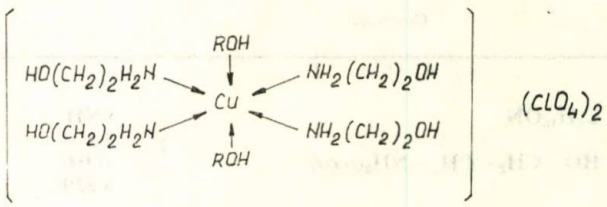
Ca și în spectrele electronice, în spectrele de RES se observă o comportare asemănătoare a compușilor (III) și (IV). În acest caz, se remarcă existența unei configurații cu anizotropie axială mult atenuată, iar cele patru punct de coordinare ale ligandului organic probabil că nu sînt coplanare, ci cu tendință spre o distorsiune tetraedrică, ipoteză susținută de banda extrem de largă în regiunea 700—1 000 nm din infraroșu apropiat al spectrelor electronice.

Pe baza acestor considerente, se propun următoarele formulări ale celor patru compuși:





II



III, IV

CONCLUZII

S-au sintetizat complecși ai Cu (II) din 1-oxa-4-aza-spiro-(4,5)-decan ca ligand, utilizînd anionul sulfocianic și percloric.

La formarea acestor complecși, a avut loc scindarea moleculei ligandului în ciclohexanonă și etanolamină, urmată de coordinarea acesteia din urmă la atomul metalic.

În complexul (I), anionul sulfocianic este coordinat în prima sferă și se leagă de atomul metalic prin atomul de sulf, iar la percloraţii II—IV anionul percloric se găsește în a doua sferă.

Structura acestor compuși a fost elucidată pe baza analizei elementare, cromatografiei pe coloană și studiul spectrelor în IR, UV și RES.

Bibliografie

1. COTTON, F. A. și WILKINSON, G., Adv. Inorg. Chem.-London, 1966.
2. HATFIELD, W. E. și WHYMAN, R., Trans. Met. Chem. 5, 1969, p. 47.
3. WELLS, A. F., Structure Inorg. Chem., Oxford, 3ed. 1962.
4. DUNITZ, J. D. și ORGEL, L. E., Nature, 179, 1957, p. 462.
5. DAVIES, C. N. și PATEL, V., J. Chem. Soc., 1963, p. 4 716.
6. LEWIS, J., NYHOLM, R. S. și SMITH, P. W., J. Chem. Soc., 1961, p. 4 591.
7. LIDAKS, M. și HILLERS, S., Latvijos P. S. R. Zinatnu Akad. Vesthia, 5, 1961, p. 99, C. A. 56, 4706i.

Intrat în redacție: 26.II.1986

NICOLAE CALU
ION SANDU
IOAN BERDAN
MIRCEA LUPUȚIU
DECEBAL CIURCHEA
MIHAI CALU

Sisteme disperse grafit coloidal — apă

II. Obținerea și caracterizarea sistemului dispers negru de fum semigrafitizat — apă

C. Z.: 66.063.6 : 661.666

Se prezintă unele aspecte privind obținerea și caracterizarea sistemului dispers pe bază de negru de fum tip ISAF, semigrafitizat, în mediu apos la un pH slab alcalin și în prezența anionului dinaftilmetandisulfonic, cît și aplicațiile lui tehnice.

The paper presents several aspects regarding the manufacturing and the determining of the disperse systems based on semigraphitied, ISAF carbon black, in an aqueous medium with slightly alkaline pH in the presence of the methandisulphonic dinaphtalene anion and its technical application.

В работе представлены некоторые аспекты получения и характеристики дисперсной системы на основе полуграфитизированной сажи типа ISAF, в водной среде при слабощелочном pH и в присутствии динафтилметандисульфонового аниона, а также её техническое применение.

În general, prepararea sistemelor disperse la nivel coloidal se poate face prin metode de condensare sau prin metode de dispersare.

În cadrul metodelor de condensare se pleacă din domeniul atomo-molecular, provocînd agregarea, respectiv polimerizarea sau policondensarea atomilor, ionilor sau moleculelor. În schimb, prin metode de dispersie se pleacă de la sisteme macroscopice, provocînd fragmentarea particulelor grosiere sau dizolvarea compușilor macromoleculari.

În prepararea unor coloizi stabili trebuie îndeplinite următoarele condiții:

— existența a două faze reciproc greu solubile, respectiv faza dispersă și mediul de dispersie;

— realizarea unui grad coloidal de dispersie;

— stabilizarea sistemului dispers.

Dispersiile liofobe, caracterizate printr-o energie liberă superficială mare și, deci, instabilitate termodinamică, tind să se sedimenteze. În majoritatea cazurilor, ele sînt ireversibile. Spre deosebire de acestea, sistemele liofile sînt reversibile.

Ca urmare a tendinței lor naturale de distrugere, stabilitatea sistemelor disperse liofobe trebuie asigurată artificial. În condiții propice, un astfel de sistem poate deveni infinit stabil.

La stabilizarea sistemelor se disting factorii electrostatic și sterici [1—9].

Asigurarea stabilității sistemului prin factorul electrostatic se datorește formării unui strat dublu electric pe suprafața particulei coloidale, care provoacă respingerea dintre particulele astfel încărcate.

Intervenția factorului steric, așa-numita acțiune protectoare, se realizează prin absorbția unor molecule amfifile pe suprafața particulelor coloidale și care acționează ca o barieră „mecanică" în calea coliziunii particulelor.

Factorul electric de stabilizare este eficient numai pentru dispersiile în mediu apos. În schimb, factorul steric este eficient atît în dispersiile apoase, cît și în cele neapoase [1—2].

Conform datelor existente, un sistem dispers grafit coloidal — apă se obține fie din grafit trecut, în prealabil, sub formă coloidală prin metode fizice de dispersie, fie din varietăți de negru de fum cu conținut ridicat de carbon, care se grafitizează prin tratamente termice gradate de pînă la 3 272 K, în atmosferă inertă.

Spre deosebire de acestea, colectivul nostru a obținut sisteme disperse de tip grafit coloidal —apă din anumite varietăți de negru de fum, în special cu particule ce au un diametru sub 0,1 μ și care s-au semigrafitizat „in situ", în mediu apos slab alcalin și în prezența unor stabilizatori [4—6]. În acest fel, operațiile de divizare a particulelor grafitice pînă la nivel coloidal și, respectiv, tratamentele termice gradate aplicate negrului de fum devin inutile.

Partea experimentală

Obținerea sistemului dispers negru de fum semigrafitizat — apă

Pulberea grafitică este hidrofobă și stabilitatea coloidului trebuie asigurată prin factori electrostatici și sterici.

Particulele de negru de fum de anumite varietăți au, în special, un diametru sub 0,1 μ. Ele trec în

Dr. chim. NICOLAE CALU, dr. chim. ION SANDU, dr. chim. IOAN BERDAN și ing. chim. MIHAI CALU, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Ing. chim. MIRCEA LUPUȚIU, Intreprinderea „Electrobanat" — Timișoara. Fabrica de baterii.
Fiz. DECEBAL CIURCHEA, Institutul de Reactori Nucleari Energetici — Pitești.

sistemul dispers negru de fum — apă în mediu alcalin, la *p*H-uri = 9—11 şi în prezenţa unui stabilizator cum este anionul dinaftilmetandisulfonic sub forma sării de sodiu (Dispersil WS) sau a acidului corespunzător. Semigrafitizarea are loc în procesul de preparare a sistemului dispers.

Pe lîngă anionul dinaftilmetandisulfonic, au fost testaţi şi alţi stabilizatori ca: anionul stearic, apoi gelatina, dextrina, etilenglicolul, carboximetilceluloza sodată etc. Dintre aceştia, anionul dinaftilmetandisulfonic s-a dovedit cel mai eficient. El îndeplineşte mai multe funcţii şi anume este un bun agent de degresare, udare, dispersare şi stabilizare. Prezintă o bună solubilitate în apă şi rezistenţă chimică [4].

La prepararea sistemului dispers cu negru de fum se foloseşte apă deionizată cu un *p*H = 5,4—5,8, rezistivitate = 1—2 megohmi şi duritate „0".

Modul de lucru

În apa deionizată se adaugă 1,5—3% amoniac (soluţie NH_4OH circa 35%), 0,8—1,5% clorură de amoniu şi 0,5—2% stabilizator — Dispersil WS. După completa dizolvare, soluţia se filtrează prin pînză doc-petrol. La filtrat se adaugă, în porţiuni mici şi sub agitare, 10—20% negru de fum de tip ISAF — intermediar superabraziv de furnal. După adăugarea negrului de fum, amestecul se agită cu peste 600 rot./min^{-1} (într-un vas prevăzut cu şicane), timp de 2—3 h, la temperatura ambiantă.

Produsul astfel obţinut este un sistem dispers — coloid, concentrat, stabil în timp, de tip grafit coloidal — apă.

Caracterizarea sistemului dispers negru de fum semigrafitizat—apă

În studiu, s-au luat probe concentrate din sistemul dispers negru de fum semigrafitizat — apă, atît pe parcurs, cît şi după procesul de obţinere. Probele s-au diluat corespunzător cu apă deionizată, soluţie de amoniac 1,5% sau soluţie-tampon: amoniac 1,2% — clorură de amoniu 0,5%. Ele au fost caracterizate prin măsurători de *p*H, densitate, viscozitate, sedimentare în cîmp gravitaţional şi microscopie electronică.

Măsurătorile de *p*H s-au efectuat cu un *p*H-metru digital tip PH-100, urmărindu-se variaţia *p*H-ului în procesul de grafitizare şi în timpul depozitării sistemului.

Densitatea sistemului dispers din diferite probe a fost urmărită cu un picnometru, prevăzut cu termometru şi capilară de umplere, cu un volum de 25 ml. Termostatarea probelor s-a făcut timp de 25—35 min cu o precizie de ±0,1°C. Calculele de densitate s-au făcut conform ecuaţiei [1, 2]:

$$\rho = \frac{m_x - m_0}{V} = \frac{m_x - m_0}{m_a - m_0} \times \rho_{H_2O} \qquad (1)$$

în care:

ρ este densitatea sistemului dispers, g.cm^{-3};
m_0 — masa picnometrului gol, g.;
m_a — masa picnometrului umplut cu apă, g.;
ρ_{H_2O} — densitatea apei la temperatura de 0°C, g.cm^{-3};
m_x — masa picnometrului umplut cu sistemul dispers, g.

Măsurătorilor viscozimetrice s-a efectuat cu un viscozimetru de tip Ubbelohde, cu constanta k = = 0,05031 cSt.s^{-1}. Termostatarea s-a realizat cu o precizie de ±0,02°C. Timpul de scurgere a variat între 50 şi 1000 s. Determinările s-au repetat de 3—4 ori şi s-a făcut o medie a valorilor timpului de scurgere.

Analiza prin sedimentare în cîmp gravitaţional s-a făcut după o metodă frontală cu balanţa de sedimentare de tip Figurowski, în domeniul curgerii laminare, la concentraţii fără influenţe reciproce sesizabile între particule, cu o difuziune neglijabilă în timpul sedimentării, [1]. Corecţiile, relativ mici, pentru factorul de formă nu au fost luate în consideraţie. Cantitatea de sediment depusă pe taler s-a citit direct cu ajutorul unui catetometru. Termostatarea s-a realizat cu o precizie de ±0,05°C.

În analiză s-au trasat curbe de sedimentare pe sisteme negru de fum — apă şi negru de fum semigrafitizat — apă.

La fel, s-au făcut calcule pe baza ecuaţiei [1]:

$$r = 87{,}437 \sqrt{\frac{H \cdot \eta}{(\rho - \rho_0)}} \cdot \sqrt{\frac{1}{t}} \qquad (2)$$

în care:

r este raza particulelor fazei disperse, μm;
H — înălţimea de la suprafaţa suspensiei pînă la taler, cm;
η — viscozitatea, P;
ρ — densitatea negrului de fum, g·cm^{-3};
ρ_0 — densitatea apei, g·cm^{-3};
t — timpul de sedimentare, min

Morfologia particulelor, înainte şi după dispersare-stabilizare, s-a determinat prin microscopie electronică, cu un microscop electronic de transmisie tip Philips EM 400.

Rezultate şi discuţii

Măsurători de pH

Pe lîngă implicaţiile cu caracter general în desfăşurarea diverselor procese fizico-chimice superficiale, concentraţia în ioni H^+ are influenţă asupra stabilităţii sistemului dispers negru de fum semigrafitizat—apă.

Pe parcursul procesului de dispersare—stabilizare s-a constatat o micşorare a *p*H-ului, care tinde să se stabilizeze către 8,0—8,5 după circa 120—150 min de agitare a sistemului dispers (fig. 1 şi 2).

Prin studii în sisteme acido-bazice, coroborate cu analiza termică şi chimică a negrului de fum de tip ISAF, s-a găsit că din totalul grupărilor marginale circa 15—16% sînt sub forma: ... $-(CH_x)_n-O_y^-H^+$, cu x cuprins între 0 şi 2, n între 1 şi 3, iar y între 1 şi 2.

Prezenţa acestor grupări marginale acide sau slab bazice, din structura cristalitelor grafitice, explică în parte variaţia *p*H-ului în funcţie de cantitatea de negru de fum adăugat, iniţial, cît şi în procesul de dispersare — stabilizare.

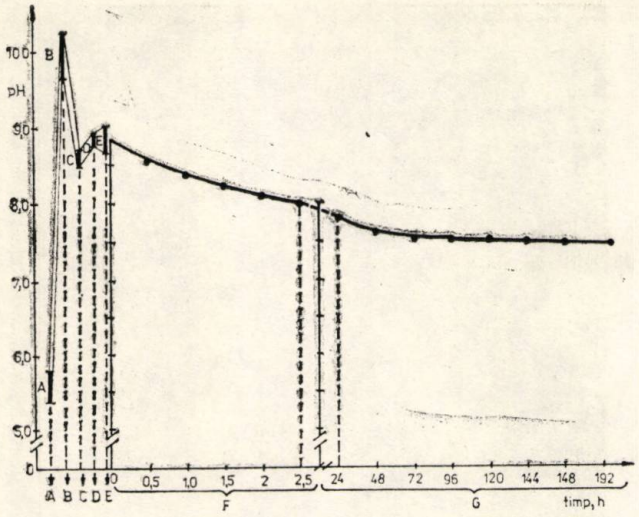


Fig. 1. Variația *p*-ului în procesul de dispersare—stabilizare și la păstrarea în timp a sistemului dispers negru de fum semigrafitizat — apă:

A — *p*H-ul apei deionizate în care se realizează dispersarea; B — *p*H-ul sistemului apă deionizată — amoniac; C — *p*H-ul sistemului apă — amoniac-clorură de amoniu; D — *p*H-ul sistemului apă-amoniac-clorură de amoniu — Dispersil WS; E — *p*H-ul sistemului D la adăugarea negrului de fum (după imersie); F — *p*H-ul sistemului E, în procesul de dispersare-stabilizare G — *p*H-ul sistemului F, la păstrarea în timp.

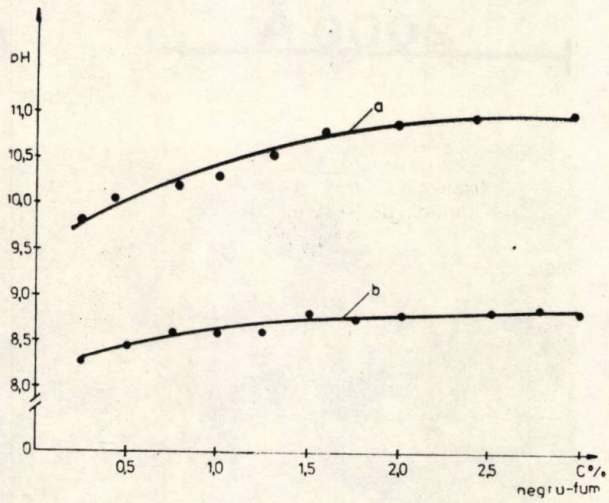


Fig. 2. Date privind variația *p*H-ului sistemului dispers, funcție de cantitatea de negru de fum adăugată:

a — inițial; *b* — după procesul de dispersare—stabilizare.

Măsurători de densitate, viscozitate și sedimentare în cîmp gravitațional

În figura 3 se prezintă variația densității sistemului dispers în funcție de cantitatea de negru de fum adăugată. Din datele experimentale astfel obținute rezultă că, în domeniul investigat, densitatea sistemului dispers negru de fum semigrafitizat — apă prezintă o variație liniară în funcție de conținutul în negru de fum, conform ecuației:

$$\rho = \operatorname{tg}\alpha_\rho \times \%\, C_{n.f.} + n_\rho \qquad (3)$$

în care:

$$\operatorname{tg}\alpha_\rho = 4{,}70833 \times 10^{-3};$$

$$n_\rho = 0{,}99276.$$

În figurile 4 și 5 se prezintă variația viscozității sistemului dispers negru de fum semigrafitizat — apă, în funcție de conținutul în negru de fum și, respectiv, în funcție de temperatură.

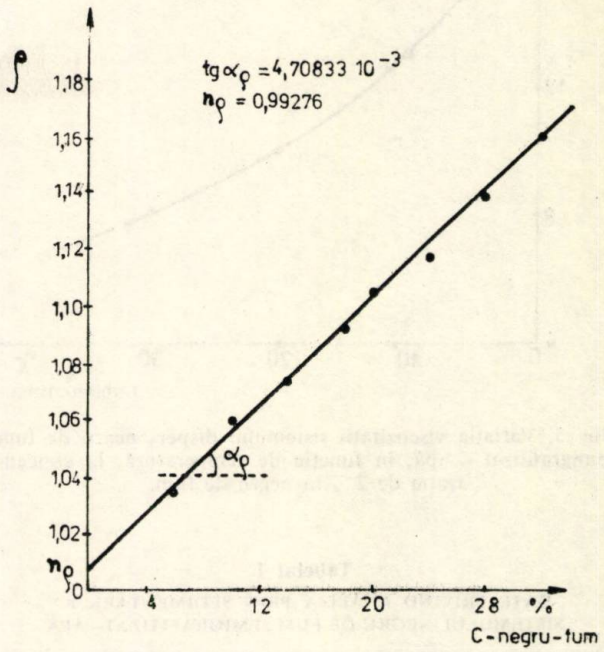


Fig. 3. Variația densității sistemului dispers negru de fum semigrafitizat — apă, în funcție de conținutul în negru de fum.

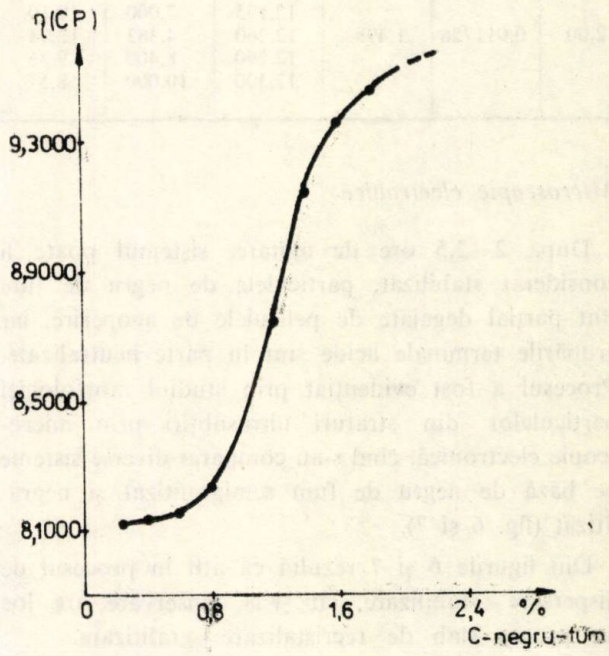


Fig. 4. Variația viscozității sistemului dispers negru de fum semigrafitizat — apă, în funcție de conținutul în negru de fum.

În tabelul 1 se dau o parte din datele experimentale privind dimensiunile particulelor sistemului dispers determinate la analiza prin sedimentare.

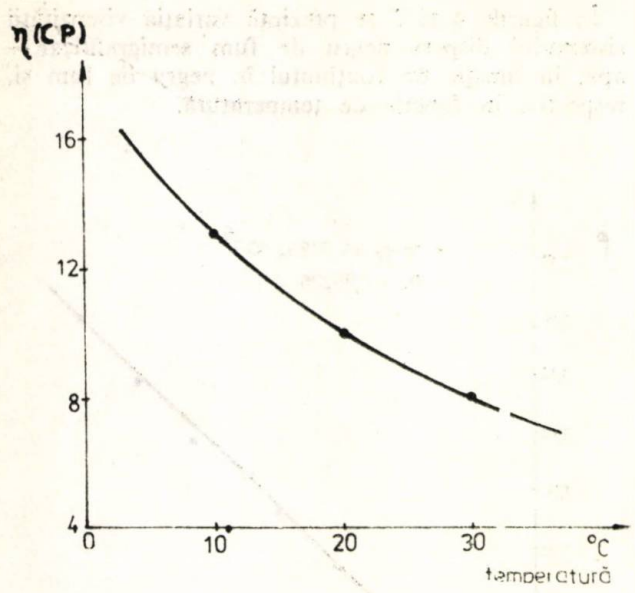


Fig. 5. Variația viscozității sistemului dispers negru de fum semigrafitizat — apă, în funcție de temperatură, la concentrația de 2% în negru de fum.

Tabelul 1

DATE PRIVIND ANALIZA PRIN SEDIMENTARE A SISTEMULUI NEGRU DE FUM SEMIGRAFITIZAT—APĂ

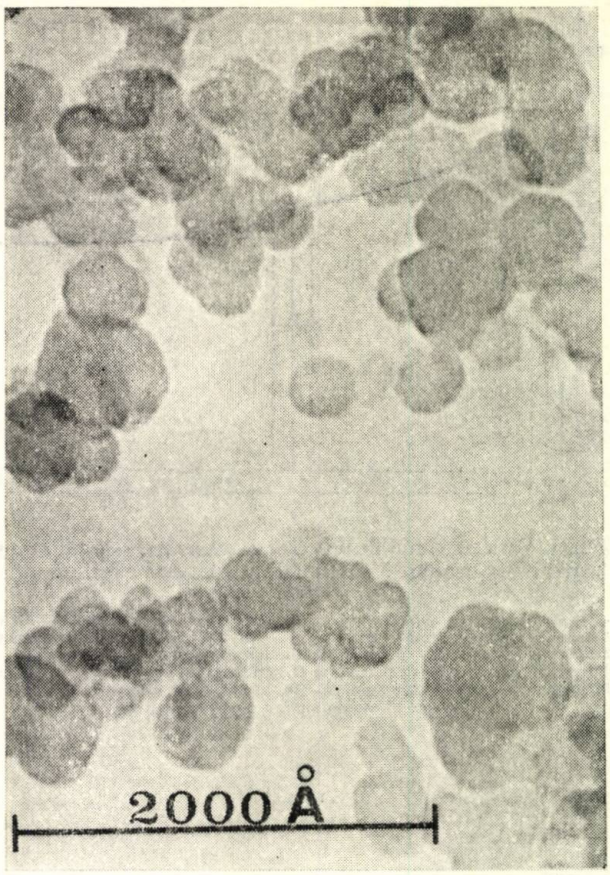
Cantitatea de negru de fum din sistem, %	Viscozitatea, η P	Diferența între greutățile specifice. $\rho - \rho_0$	Înălțimea de la suprafața suspensiei. cm	Timpul de sedimentare, min	Raza particulelor fazei dispersie, μm
2,00	0,011726	1,498	12,195	2,000	19,10
			12,260	4,383	12,94
			12,290	8,400	9,35
			12,300	10,000	8,57

Microscopie electronică

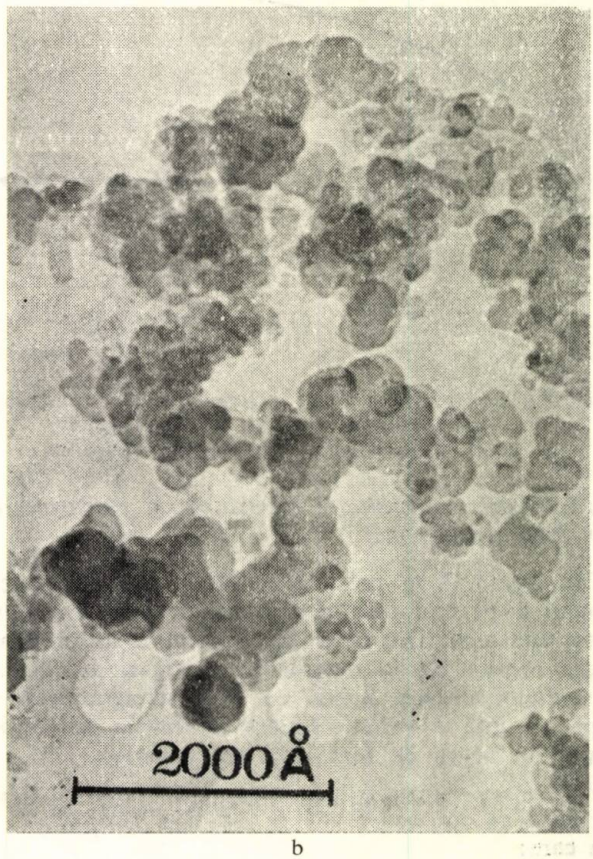
După 2—2,5 ore de agitare, sistemul poate fi considerat stabilizat, particulele de negru de fum sînt parțial degajate de peliculele de acoperire, iar grupările terminale acide sînt în parte neutralizate. Procesul a fost evidențiat prin studiul morfologiei particulelor din straturi ultrasubțiri prin microscopie electronică, cînd s-au comparat diverse sisteme pe bază de negru de fum semigrafitizat și negrafitizat (fig. 6 și 7).

Din figurile 6 și 7 rezultă că atît în procesul de dispersare—stabilizare, cît și la conservare, are loc un proces slab de recristalizare—grafitizare.

Diferențele de mărime a particulelor din sistemul coloid, evaluate prin cele două metode (sedimentarea în cîmp gravitațional și microscopia electronică), se datoresc specificului tehnicilor de investigație, unor particularități de dispersie, vechimii probelor și altele.

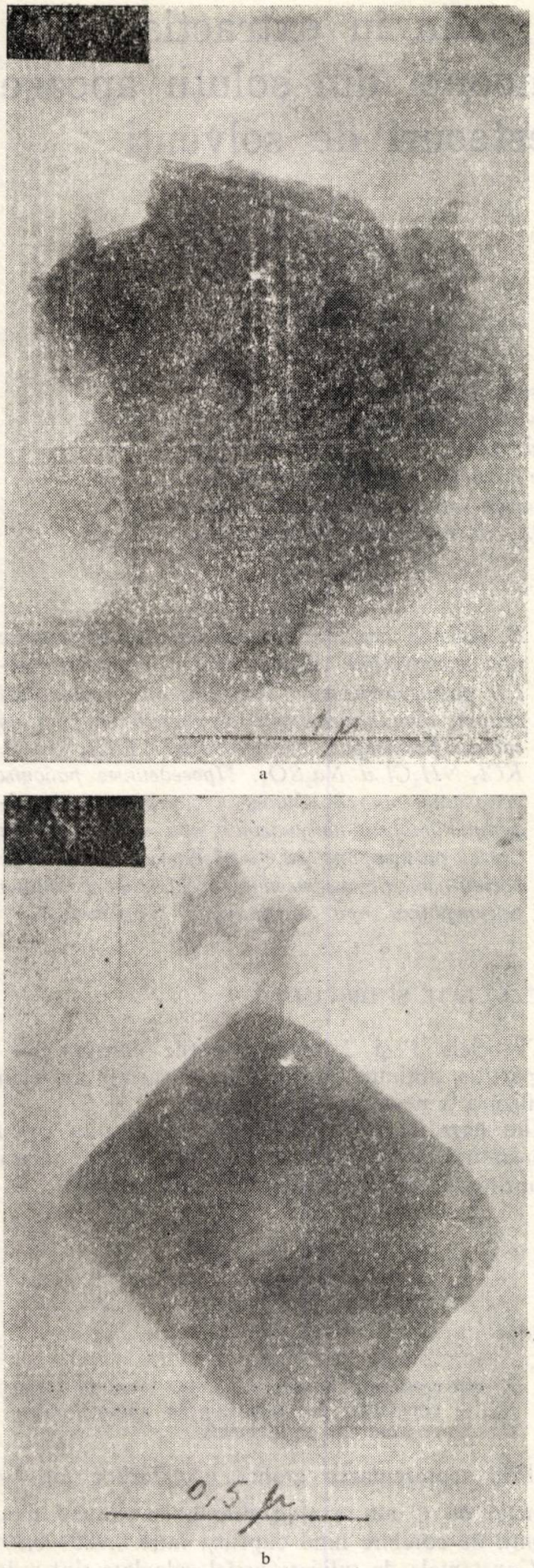


a



b

Fig. 6. Morfologia particulelor grafitice din sistemul dispers negru de fum semigrafitizat — apă:
a — negru de fum negrafitizat; *b* — particule de negru de fum semigrafitizat „in situ".



a

b

Fig. 7. Morfologia unei particule grafitice cristalizate din procesul de piroliză:
a — negrafitizată; *b* — semigrafitizat „in situ" (după stabilizare-dispersare).

Utilizarea sistemului dispers negru de fum semigrafitizat — apă

Sistemul cu grafit coloidal — apă, pe bază de negru de fum de mare puritate semigrafitizat „in situ", poate fi folosit la realizarea unor straturi grafitice prin imersie, pulverizare sau întindere în strat subțire. În funcție de tipul de negru de fum utilizat, aceste straturi funcționează ca lubrifianți (negru de fum acetilenic sau ISAF), ca pelicule conductoare electronic (negru de fum acetilenic sau SCF) în structura diverselor dispozitive electronice și electrochimice, eventual în protecția tecilor de zircaloy de la elementele combustibile nucleare [4—6].

Concluzii

— S-a elaborat un procedeu de obținere a sistemelor disperse de tip grafit coloidal — apă, pe bază de negru de fum de tip ISAF.

— Sistemul dispers a fost caracterizat prin măsurători de *p*H, densitate, viscozitate, sedimentare în cîmp gravitațional și microscopie electronică.

— Conform datelor experimentale, s-a observat că în procesul de dispersare—stabilizare particulele de negru de fum prezintă un proces lent de semigrafitizare—cristalizare, ceea ce conferă sistemului proprietăți asemănătoare sistemelor pe bază de grafit coloidal.

Bibliografie

1. MÂNDRU, I. și CEACĂREANU, D. M., „Chimia coloizilor și suprafețelor — metode experimentale", Ed. Tehnică, București, 1976, p. 87, 131, 313, 363.
2. CHIFU, E., „Chimie coloidală", Ed. Didactică și Pedagogică, București-1969, p. 16, 263.
3. TILENSCHI, S., „Chimie coloidală", Ed. Tehnică, București, 1964, p. 386.
4. SANDU, I., CALU, N., CIURCHEA, D., BERDAN, I., CALU, M. și FURTUNĂ, I., Rev. Chim. (București), 37, nr. 11, 1986, p. 968.
5. CALU, N., SANDU, I. și BERDAN, I. ș.a., Brevet R.S.R. nr. 86.766, 1985.
6. CALU, N., SANDU, I. și BERDAN, I. ș.a., Brevet R.S.R. nr. 88.214 1985.
7. HESSELNIC, TH. F., VRIJ, A., și OVERBEEK, GH. Th. J., J. Phys, Chem. 75, 1971, p. 2094.
8. EVAN, R. și NAPPER, H. D., Kolloid Z u Z Polymere, 251, 1973, p. 409 și 251, 1973, p. 329.
9. BAGCHI, P., J Colloid Interface Sci., 47, 1974, p. 86, 100.
10. SMITH, W. R., „Carbon Black" în „Carbon" din „Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology" (Ed. Standen, A.,), 4, ed. a II-a, Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, Inc., New York, 1964, p. 243.
11. ERGUN, S., „Chemistry and Physics of Carbon", Marcel Dekker. Inc., New York, 1968.
12. GREENHALGH, E., Rev. Gén. Caoutch. Plastiques (Franța), 41, nr. 3, 1964, p. 404.

Intrat în redacție: 23.VI.1986

ECATERINA MERCA
MARIA PORAICU
PETRU TRIBUNESCU

Efectul salin în extracția hidrochinonei din soluții apoase cu amestecuri de solvenți

C. Z.: 547.565.2:66.061.3

Se prezintă rezultatele obținute la extracția hidrochinonei cu amestecuri de solvenți (acetat de etil — alcool n-amilic, acetat de butil — alcool n-hexilic) din soluții apoase conținînd: LiCl, NaCl, KCl, NH_4Cl și Na_2SO_4. Din studiile efectuate, reiese că prin combinarea efectului sinergetic datorat utilizării amestecurilor de solvenți cu efectul salin, rezultă o creștere însemnată a factorului de recuperare la extracția hidrochinonei.

The paper presents the results obtained at hydroquinone extraction with solvent mixtures (ethyl acetate-n-amyl-alcohol, butyl-n-hexyl-alcohol) from aqueous solutions containing: LiCl, NaCl, KCl, NH_4Cl and Na_2SO_4. The studies showed that by combining the synergetic effect, owed to the solvent mixtures addition, with the saline effect, a significant raise of the hydroquinone recovery is obtained.

В работе описаны результаты, полученные при экстракции гидрохинона с помощью смесей растворителей (этилацетат-н-амиловый спирт, бутилацетат-н-гексиловый спирт) из водных растворов, содержащих: LiCl, NaCl, KCl, NH_4Cl и Na_2SO_4. Проведенные работы показали, что комбинируя синергический эффект, который получается при использовании смесей растворителей с эффектом высаливания достигается существенное увеличение фактора рекуперации при экстракции гидрохинона.

În două note anterioare [1, 2], s-au prezentat rezultatele obținute referitoare la extracția hidrochinonei din soluții apoase acide rezultate în procesul electrochimic de obținere a acesteia. Aceste studii au relevat efectul sinergetic în cazul extracției hidrochinonei cu amestecuri de solvenți, (esteri-alcooli) valoarea maximă a constantei de repartiție corespunzînd raportului molar 1:1 ester — alcool.

Această lucrare redă rezultatele cercetărilor efectuate în vederea îmbunătățirii factorului de recuperare prin combinarea efectului sinergetic cu cel salin în procesul de extracție a hidrochinonei.

Determinările experimentale s-au efectuat utilizînd soluții apoase de concentrație inițială $5 \cdot 10^{-2}$ M hidrochinonă la temperatura de $25 \pm 2°C$ utilizînd ca solvenți de extracție amestecuri: acetat de etil-alcool amilic, respectiv, acetat de butil — alcool *n*-hexilic în raport molar 1:1. Soluțiile apoase de hidrochinonă au conținut sărurile: LiCl, NaCl, KCl, NH_4Cl, Na_2SO_4 și, respectiv, amestecuri de NaCl și Na_2SO_4 în concentrații variabile. Concentrația hidrochinonei la echilibrul de repartiție realizat după 30 min. de agitare s-a determinat prin titrare potențiometrică cu bicromat de potasiu 0,1 N, utilizînd un electrod indicator de platină.

Ing. ECATERINA MERCA, dr. ing. MARIA PORAICU și ing. PETRU TRIBUNESCU, Institutul Politehnic — Timișoara. Facultatea de Tehnologie Chimică.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Tabelele 1 și 2 redau valorile constantelor de repartiție obținute în prezența sărurilor anorganice utilizînd amestecuri de solvenți.

Pe baza datelor tabelelor 1 și 2, s-au calculat constantele de salifiere k corespunzătoare sărurilor utilizate pe baza relației lui Setchenow [3]:

$$\log \frac{K}{K_0} = kC \qquad (1)$$

unde:

K este constanta de repartiție în prezența sării;
K_0 — constanta de repartiție în absența sării;
C — concentrația sării, mol/l.

Prin reprezentarea grafică a valorilor $\log \frac{K}{K_0}$ ca funcție de C au rezultat drepte de pantă k (coeficienții de corelare fiind cuprinși între 0,985—0,995).

Constantele de salifiere astfel calculate sînt redate în tabelul 3.

Efectul favorabil al sărurilor asupra extracției cu solvenți organici se explică prin micșorarea gradului de hidratare al hidrochinonei, ca urmare a hidratării mai puternice a ionilor de electrolit, ceea ce determină deplasarea echilibrului de repartiție înspre faza organică.

Tabelul 1

VALORILE CONSTANTELOR DE REPARTIȚIE OBȚINUTE ÎN PREZENȚA SĂRURILOR ANORGANICE LA EXTRACȚIA HIDROCHINONEI CU AMESTEC ACETAT DE ETIL — ALCOOL AMILIC 1:1

Concentrație mol/l	LiCl	NaCl	KCl	NH_4Cl	Na_2SO_4
	K	K	K	K	K
0	10,1±0,1	10,1±0,1	10,1±0,1	10,1±0,1	10,1±0,1
0,25	—	—	—	—	18,4±0,2
0,50	15,3±0,2	13,5±0,1	12,4±0,1	11,9±0,2	31,9±0,3
0,75	—	—	—	—	62,3±0,2
1,00	22,1±0,1	18,02±0,2	15,3±0,2	13,9±0,1	—
1,50	31,6±0,2	22,6±0,1	19,2±0,2	15,6±0,2	—
2,00	44,1±0,2	30,5±0,2	23,1±0,1	18,4±0,1	—
2,50	69,9±0,1	44,1±0,2	27,2±0,1	23,1±0,2	—
3,00	92,1±0,1	54,2±0,1	33,4±0,2	26,6±0,2	—
3,50	136,3±0,3	71,5±0,2	44,1±0,1	31,9±0,2	—
4,00	211,1±0,2	101,0±0,2	53,0±0,2	35,1±0,2	—

Tabelul 2

VALORILE CONSTANTELOR DE REPARTIȚIE OBȚINUTE ÎN PREZENȚA SĂRURILOR ANORGANICE LA EXTRACȚIA HIDROCHINONEI CU UN AMESTEC DE ACETAT DE BUTIL — ALCOOL *n*-HEXILIC 1:1

Concentrație mol/l	LiCl	NaCl	KCl	NH_4Cl	Na_2SO_4
	K	K	K	K	K
0	9,5±0,2	9,5±0,2	9,5±0,2	9,5±0,2	9,5±0,2
0,25	—	—	—	—	16,4±0,1
0,50	13,6±0,1	12,0±0,1	11,5±0,2	11,3±0,1	29,1±0,1
0,75	—	—	—	—	54,2±0,1
1,00	18,5±0,1	15,8±0,1	14,2±0,2	13,4±0,1	—
1,50	27,0±0,2	20,7±0,3	18,0±0,2	16,2±0,1	—
2,00	39,1±0,1	26,8±0,3	22,3±0,1	18,7±0,2	—
2,50	55,9±0,1	35,1±0,2	27,9±0,1	23,0±0,2	—
3,00	80,1±0,3	45,8±0,3	35,9±0,3	26,2±0,2	—
3,50	115,0±0,1	60,2±0,1	47,1±0,3	32,1±0,2	—
4,00	164,8±0,1	79,2±0,1	55,2±0,3	37,2±0,2	—

După cum reiese din tabelul 3 efectul cationilor asupra echilibrului de repartiție al hidrochinonei reflectat prin valorile k scade în ordinea:

$$Li^+ > Na^+ > K^+ > NH_4^+$$

deci cu creșterea razei cationului care determină scăderea gradului de hidratare a cationului.

Din datele tabelului 3, reiese că valorile constantelor de salifiere sînt practic identice, indiferent de natura solventului organic extractor, ceea ce se explică prin faptul că procesul de salifiere are loc numai în fază apoasă.

Datele obținute sînt în acord cu rezultatele din literatură referitoare la efectul salin în cazul extracției fenolilor și difenolilor cu acetați, respectiv, alcooli [4].

Tabelul 3

VALORILE CONSTANTELOR DE SALIFIERE OBȚINUTE LA EXTRACȚIA HIDROCHINONEI CU AMESTEC ACETAT DE ETIL—ALCOOL AMILIC ȘI RESPECTIV ACETAT DE BUTIL—ALCOOL *n*-HEXILIC ÎN RAPORT MOLAR 1:1

Agent de extracție	Sare	LiCl	NaCl	KCl	NH_4Cl	Na_2SO_4
Acetat de etil-alcool amilic	k	0,33	0,25	0,18	0,14	0,52
Acetat de butil-alcool *n*-hexilic	k	0,31	0,23	0,19	0,15	0,50

În continuare, se prezintă datele obținute la utilizarea amestecurilor de $NaCl-Na_2SO_4$ în rapoarte diferite în cazul extracției hidrochinonei cu aceleași amestecuri de solvenți. Constantele de salifiere în cazul utilizării amestecurilor de săruri s-au calculat pe baza relației lui Setchenow din valorile experimentale ale constantelor de repartiție K și K_0. Valorile astfel obținute s-au comparat cu cele calculate pe baza relației de aditivitate dată în literatură [5]:

$$k = \frac{k_1C_1 + k_2C_2}{C_1 + C_2} \qquad (2)$$

unde:

k este constanta de salifiere a sărurilor în amestec;
k_1, k_2 — constantele de salifiere pentru cele două săruri;
C_1, C_2 — concentrațiile sărurilor în mol/l.

În tabelul 4, se prezintă comparativ valorile constantelor de salifiere determinate experimental și, respectiv, calculate cu relația (2).

perare al hidrochinonei de 86,2% din soluții apoase conținînd 0,75 mol/l Na_2SO_4.

Tabelul 5

VALORILE FACTORULUI DE RECUPERARE A HIDROCHINONEI LA EXTRACȚIA DIN SOLUȚII APOASE CONȚINÎND NaCl și Na_2SO_4 ÎN RAPORTURI VARIABILE

Acetat de etil—alcool amilic 1:1			Acetat de butil—alcool *n* hexilic 1:1		
concentrația sărurilor, mol/l		Rn, %	concentrațiea sărurilor, mol/l		Rn%
NaCl	Na_2SO_4		NaCl	Na_2SO_4	
0	0	50,3	0	0	48,7
1,5	0	69,3	1,5	0	67,4
0	0,75	86,2	0	0,75	84,4
1	0,25	75,3	1	0,25	72,8
0,5	0,5	82,4	0,5	0,5	80,7

CONCLUZII

Dintre sărurile studiate, efectul salin cel mai pronunțat îl manifestă sulfatul de sodiu.

Efectul sinergetic maxim în cazul extracției cu acetat-alcool corespunde raportului acetat de etil-alcool amilic 1:1.

Combinarea efectului sinergetic cu efectul salin determină o creștere însemnată a constantei de repartiție, implicit a factorului de recuperare R_n la extracția hidrochinonei.

Tabelul 4

VALORILE CONSTANTELOR DE SALIFIERE AFLATE EXPERIMENTAL ȘI RESPECTIV CALCULATE LA EXTRACȚIA HIDROCHINONEI CU AMESTECURI DE ACETAȚI ALCOOLI

Acetat de etil—alcool amilic 1:1					Acetat de butil—alcool *n*-hexilic 1:1				
Concentrația sării mol/l		K	k		Concentrația sării mol/l		K	k	
NaCl	Na_2SO_4		exp.	calc.	NaCl	Na_2SO_4		exp.	calc.
1,5	0	24,8±0,1	0,26	0,25	1,5	0	20,7±0,1	0,22	0,23
1	0,25	30,5±0,1	0,32	0,34	1	0,25	26,8±0,2	0,30	0,32
0,75	0,375	38,2±0,2	0,39	0,39	0,75	0,375	34,1±0,1	0,37	0,36
0,5	0,5	46,2±0,2	0,44	0,43	0,5	0,5	41,9±0,2	0,43	0,41

Eficiența practică a extracției hidrochinonei în condițiile studiate, redată prin valoarea factorului R_n calculat cu relația [1]:

$$R_n\,\% = \frac{(\beta K + 1)^n - 1}{(\beta K + 1)^n} \cdot 100 \qquad (3)$$

$(n = 1,\ \beta = 0,1)$

rezultă din datele tabelului 5.

Astfel, printr-o singură extracție la raport volumetric al fazelor 0,1, se realizează un factor de recu-

Bibliografie

1. MERCA, E, PORAICU, M. și TRIBUNESCU, P., Bul. Șt. și Tehn. al IPTV-Timișoara, **30(44)**, 1985, p. 35.
2. PORAICU, M., MERCA, E. și TRIBUNESCU, P., Bul. Șt. și Tehn. al IPTV Timișoara — sub tipar.
3. JERCAN, E. „Metode de separare în chimia analitică" Ed. Tehnică, București, 1983, p. 102.
4. KORENMAN, Ia. J. Prinkl. Him., **47**, nr. 7, 1974, p. 1816.
5. KORENMAN I. M. „Ecstractia v analize organiceschih vescestv", Izd. Himia Moskova, 1977, p. 51.

Intrat în redacție: 21.IV.1986

CRISTIAN TELEA
DORIN DURA
ALEXANDRU BÂRHALĂ

Studiul calorimetric al suprafeței catalizatorilor

C.Z.: 66.097.3:536.6

Pe baza datelor din literatură, se discută utilizarea calorimetriei la studiul reacțiilor catalitice. Se consideră că stabilitatea speciilor adsorbite este determinată exclusiv de căldura de adsorbție. Variind secvența în care gazele se adsorb pe suprafață, se pun în evidență interacțiunile speciilor adsorbite, între ele și interacțiunile dintre speciile adsorbite și faza gazoasă. Pentru a alege un mecanism de reacție sau altul, se compară efectul termic determinat calorimetric cu valoarea calculată din mecanismul de reacție, pe baza unor cicluri termice.

The paper discusses the literature data regarding the application of calorimetry to the study of catalytic reactions. The stability of the adsorbed species is exclusively determined by the adsorption heat. Varying the sequence of gas surface adsorption, the interaction of the adsorbed species with each other and the interaction of the adsorbed species with the gaseous phase are made obvious. For the choice of one reaction machanism or another, the thermal effect calorimetrically determined is compared to the calculated value in the reaction mechanism based on thermal cycles.

На основе литературных данных обсуждается применение калориментрии при изучении каталитических реакций. Считается, что устойчивость адсорбированных частиц определяется исключительно теплотой адсорбции. Варьируя последовательность адсорбции газов на поверхность выявляются взаимодействия адсорбированных частиц между собой и взаимодействия между адсорбированными частицами и газовой фазой. Для того, чтобы выбрать тот или иной механизм реакция сравнивается определенным калориметрическим методом тепловой эффект с величиной, рассчитанной по механизму реакции на основе термических циклов.

Suprafața catalizatorului intervine direct în mecanismul reacției catalitice. Chemosorbția gazelor reactante pe suprafața solidului conduce la specii chimice noi, care intervin în etapele intermediare ale reacției. Căldurile de adsorbție și variația lor permit caracterizarea tăriei legăturilor existente între speciile adsorbite și solid.

Catalizatorul (NiO) în contact separat cu participanții la reacția de oxidare a CO formează specii adsorbite încărcate sau nu: O^-(ads), CO (ads) și CO_2 (ads). Atunci cînd toate gazele sînt prezente simultan, aceste specii pot reacționa fie între ele, fie cu reactanții gazoși, pentru a forma noi specii superficiale și produsul de reacție CO_2. Fiecare interacțiune pusă în evidență înseamnă o etapă a mecanismului posibil de reacție. Identificarea acestor etape elementare se poate face măsurînd diferitele proprietăți fizice ale solidului la adsorbția succesivă a gazelor reactante.

Dr. chim. CRISTIAN TELEA și chim. ALEXANDRU BÂRHALĂ, ICECHIM — București. Centrul de Chimie Fizică.
Chim. DORIN DURA, Ministerul Industriei Petrochimice — București.

Calorimetria măsoară efectele termice ale acestor etape putînd diferența energetic căile posibile de reacție.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Căldurile diferențiale de adsorbție au fost determinate [1] prin cuplarea unui microcalorimetru Calvet, menținut la 30°C, cu o instalație volumetrică ce permite introducerea de cantități măsurate de gaz în celula de adsorbție. O schemă generală a instalației este dată în figura 1.

Marea stabilitate a zeroului experimental în calorimetrul Calvet, datorită folosirii unui sistem diferențial, permite măsurători de lungă durată [2]. Or, pentru măsurarea căldurilor diferențiale de adsorbție se introduc cantități mici de gaze timp de 1—2 săptămîni pînă la saturarea completă a suprafeței.

Introducerea gazelor și vidarea produc efecte termice importante datorită comprimării și detentei.

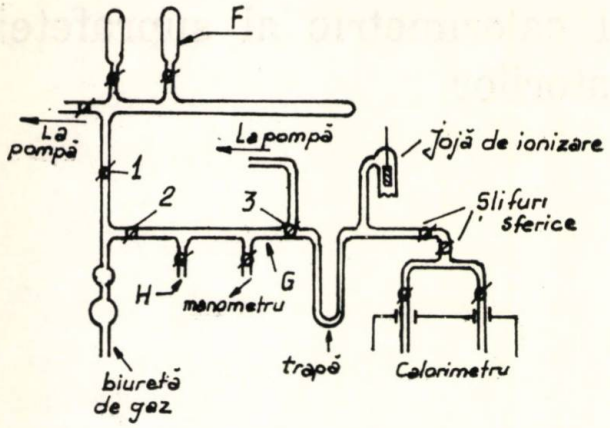


Fig. 1. Instalaţia volumetrică cuplată la calorimetrul Calvet.

Pentru a evita corecţiile numeroase, instalaţia volumetrică este legată simultan la ambele celule calorimetrice, dintre care numai una conţine catalizator.

Catalizatorul de oxid de nichel a fost obţinut prin disocierea în vid (10^{-6} mm Hg), la 200°C, a hidroxidului de nichel [3].

Celulele calorimetrice fiind legate diferenţial, un efect termic identic în ambele celule nu modifică linia de bază.

Atunci cînd presiunea reziduală în toată instalaţia este de 10^{-6} mm Hg, se introduce prima fracţiune de gaz sub o presiune de aproximativ 10^{-4} mm Hg. Gazul aflat în balonul *F* este destins în rampă, robinetul *1* fiind închis. Apoi biureta de gaz este umplută cu mercur pînă la nivelul superior, robinetul *2* fiind închis. Deschizînd robinetul *1* şi lăsînd să coboare mercurul în biuretă cu aproximativ un milimetru, se introduce o mică cantitate de gaz în rampa de volum constant *G*. Se închide robinetul *1* şi se deschide robinetul *2*, robinetul *3* fiind închis. Se aduce mercurul din biuretă la nivelul inferior şi se citeşte presiunea în rampa de volum constant *G* cu ajutorul jojei Mc Leod, *H*. Se destinde apoi gazul în celula de adsorbţie deschizînd robinetul *3*.

După ce efectul termic a fost înregistrat, se citeşte din nou presiunea cu joja Mc Leod şi se calculează cantitatea de gaz adsorbit. Pe măsură ce se introduc noi cantităţi de gaz, timpul în care are loc adsorbţia creşte de la 4 la 24 ore. Curbele căldură—timp obţinute sînt de două tipuri:

a) curbe de adsorbţie rapidă, în care procesul durează mai puţin de 5—6 ore (fig. 2);

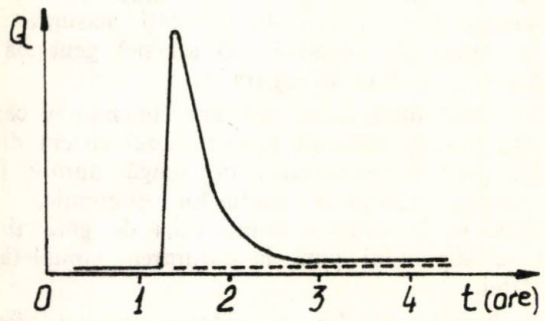


Fig. 2. Curba caracteristică unei adsorbţii rapide.

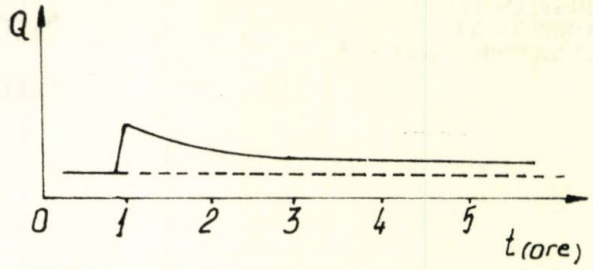


Fig. 3. Curba caracteristică unei adsorbţii lente.

b) curbe de adsorbţie lentă, în care procesul durează 10—20 ore (fig. 3).

Ţinînd cont de precizia măsurării cantităţilor de gaz ($\pm$0,3 mm^3) şi a ariei curbei ($\pm$3%), se estimează o eroare de $\pm$1 kcal/mol pentru efectele termice.

Adsorbţia separată a gazelor

Primele cantităţi de oxigen se adsorb relativ rapid (2—4 h) pe NiO proaspăt preparat. Pe măsură ce gradul de acoperire creşte, adsorbţia se prelungeşte, ajungînd la 24 h. Corespunzător, căldura diferenţială de adsorbţie scade de la 60 la 10 kcal/mol.

Ştiind că la adsorbţia oxigenului conductivitatea creşte de aproximativ 10^4 ori, se poate admite formarea superficială de goluri pozitive mobile [4]:

$$Ni^{2+} + 1/2\ O_2\ (g) = Ni^{3+} + O^-\ (ads)$$

sau:

$$O_2(g) + 2e = 2\ O^- + 60\ kcal$$

unde Ni^{3+} este un astfel de gol pozitiv localizat pe Ni^{2+}.

Ţinînd cont de energia de formare a ionului O^{--} în stare gazoasă [5], se poate calcula căldura degajată la fixarea O^- pe suprafaţa catalizatorului:

$$O_2(g) + 2e = 2\ O^-\ (ads) + 60\ kcal$$

$$2\ O^- = O_2\ (g) + 2\ e + 19{,}7\ kcal$$

$$2\ O^-\ (g) = 2\ O^-\ (ads) + 79{,}7\ kcal$$

Această energie, de acelaşi ordin de mărime cu energia de legătură în molecula de oxigen (118 kcal/mol), dă seama de stabilitatea ionului O^- la suprafaţa solidului.

După punerea la vid a catalizatorului la 30°C, o parte din oxigen se desoarbe (oxigenul care a fost fixat fără schimb electronic cu o căldură de adsorbţie de 10 kcal/mol) restul rămînînd fixat ca O^-. Catalizatorul care a adsorbit oxigen poate fi regenerat în vid la 200°C, dar proprietăţile lui superficiale sînt modificate. Astfel, capacitatea de adsorbţie se diminuiază (0,5 cm^3/g faţă de 2,5 cm^3/g pentru oxidul proaspăt preparat) şi la fel căldura de adsorbţie (de la 60 la 50 kcal/mol).

Curba căldurii diferenţiale de adsorbţie pentru CO pune în evidenţă două tipuri de adsorbţie [6, 7]. Primele cantităţi de CO se adsorb rapid cu o căldură de 42 kcal/mol care scade rapid corespunzînd scăderii defectelor acceptoare existente în număr mic pe suprafaţă. Cea mai mare parte a CO (6 cm^3/g,

din 7 cm^3/g) se adsoarbe lent în cursul celei de-a doua etape. Căldura diferențială de adsorbție este mică (8 kcal/mol), relativ constantă și pare să corespundă unei legături coordinative cu nivelurile disponibile ale Ni^{2+}. După regenerare în vid la 200°C, NiO adsoarbe aceeași cantitate ca și oxidul proaspăt preparat.

La fel, valoarea căldurii diferențiale de adsorbție și forma curbei rămîn aceleași, exceptînd primele porțiuni. Rezultă că adsorbția CO nu modifică ireversibil suprafața solidului.

Bioxidul de carbon se adsoarbe ușor și în cantitate mare (9,4 cm^3/g). Primele cantități (0,35 cm^3/g) se adsorb energic (46 kcal/mol) prin mecanism ionic. Urmează adsorbția majorității gazului prin legături covalente între CO_2 și ionii Ni^{2+} superficiali. Corespunzător, căldura diferențială de adsorbție scade regulat de la 31 la 15 kcal/mol pentru ultimele cantități.

Conform acestui mecanism, adsorbția are loc la fel atît pe NiO proaspăt preparat, cît și pe NiO regenerat, ceea ce se și verifică experimental.

Valorile obținute pot fi comparate cu cele determinate la adsorbția pe filme de NiO [8].

În tabelul 1 sînt indicate valorile extrapolate la

Tabelul 1

CĂLDURA DE ADSORBȚIE A GAZELOR PURE, kcal/mol

Gaz adsorbit	NiO proaspăt		NiO regenerat	NiO film
	$\theta=0$	$\theta=1/2\theta_m$	caracteristici generale	
O_2	60	20	cantitatea adsorbită și căldura scad	51
CO	42 apoi 29	8	nu se modifică	26
CO_2	46 apoi 31	15	nu se modifică	28

origine ($\theta = 0$) și căldura corespunzînd unui grad de acoperire aproximativ egal cu jumătate din valoarea maximă ($\theta = \theta_m$) atinsă pentru gazul respectiv, comparativ cu valorile măsurate pe filme de NiO, și influența regenerării asupra adsorbției.

Absorbția succesivă a gazelor

Secvențele studiate au fost următoarele:

I O_2, CO, O_2

II CO, O_2, CO

III O_2, CO_2, CO

IV CO_2, O_2, CO

După fiecare introducere, NiO se trage la vid (10^{-6} mm Hg), astfel încît să nu existe decît un singur gaz în contact cu solidul. Bineînțeles, o anumită fracțiune din gazul adsorbit anterior se desoarbe în aceste condiții. Tabelul 2 cuprinde rezultatele experimentale obținute [9, 10].

Pe baza mecanismelor de interacțiune gaz-solid admise, se poate scrie un anumit număr de ecuații termodinamice care prin comparare cu datele termochimice cunoscute permit infirmarea sau confirmarea anumitor etape intermediare.

Pentru secvența I la adsorbția O_2 se formează O^-(ads) conform reacției:

$$Ni^{2+} + 1/2\ O_2(g) = Ni^{3+} + O^-(ads) + \overset{\theta=0}{30\ kcal} + \overset{\theta=1/2\theta_m}{+\ 10\ kcal}$$

Adsorbția CO pe NiO conținînd oxigen preadsorbit poate conduce la CO_2 gazos sau adsorbit [11] sau la CO^{3-} (ads) [12].

Pentru a verifica formarea CO^{3-} (ads) se formează următorul ciclu termic:

Ipoteză

$$2\ O^-(ads) + CO\ (g) + 2Ni^{3+} = CO_3^-(ads) + Ni^{2+} + \overset{\theta=0}{+\ Ni^{3+}} + \overset{\theta=0}{\overline{76\ kcal}} + \overset{\theta=1/2\theta_m}{\overline{70\ kcal}}$$

II b

$$CO_3^-(ads) + Ni^{3+} = CO(ads) + O_2\ (g) + Ni^{2+} - 134\ kcal - 115\ kcal$$

I a

$$O_2\ (g) + 2\ Ni^{2+} = 2\ O^-(ads) + 2\ Ni^{3+} + 60\ kcal + 20\ kcal$$

$$CO\ (g) = CO\ (ads) + 2\ kcal - 25\ kcal$$

Tabelul 2

SECVENȚE DE ADSORBȚIE

		Gaz adsorbit anterior	Gaz adsorbit	Căldura de adsorbție, kcal/mol		Cantitatea adsorbită, cm^3/g
				$\theta=0$	$\theta=\theta 1/2_m$	
I	a	—	O_2	60	20	2,03
	b	O_2	CO	76	70	4,98
	c	O_2 și CO	O_2	134 apoi 78	60	1,31
II	a	—	CO	29	8	6,95
	b	CO	O_2	134	115	2,08
	c	CO și O_2	CO	65	40	1,34
III	a	—	O_2	60	20	2,03
	b	O_2	CO_2	29	20	9,58
	c	O_2 și CO_2	CO	65	40	3,57
IV	a	—	CO_2	31	15	9,40
	b	CO_2	O_2	83	40	1,08
	c	CO și O_2	CO	76 apoi 65	50	1,50

Pe de altă parte, căldura de adsorbție a CO este +60 kcal/mol, respectiv +20 kcal/mol, mult diferită de cea rezultată din ciclul termic. Deci, formarea CO_3^- (ads) nu poate avea loc în secvența I b.

La fel se înlătură formarea CO_2(gaz) şi se confirmă formarea CO_2 (ads) conform următorului ciclu:

Ia $\quad Ni^{2+} + 1/2\ O_2\ (g) = O^-\ (ads) + Ni^{3+} +$

$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \overset{\theta=0}{+\ 30\ kcal} \quad \overset{\theta=1/2\theta_m}{+\ 10\ kcal}$

Ib $\quad Ni^{3+} + O^-\ (ads) + CO\ (g) = CO_2\ (ads) +$

$\qquad\qquad\qquad\qquad + Ni^{2+} + 76\ kcal + 70\ kcal$

IVa $\quad CO_2\ (ads) = CO\ (g) - 31\ kcal - 15\ kcal$

$$CO\ (g) + 12\ O_2 = CO_2\ (g) + 75\ kcal + 65\ kcal$$

Comparînd valorile obţinute (75 şi 65 kcal/mol) cu căldura de formare a CO_2 în fază gazoasă (68 kcal/mol), se poate admite formarea CO_2 (ads) în etapa I b.

Studiind în acest fel secvenţele I şi II se ajunge la următorul mecanism de oxidare catalitică a CO:

$$CO\ (g) = CO\ (ads)$$

$$CO\ (ads) + O_2\ (g) + Ni^{2+} = CO_3^-\ (ads) + Ni^{3+}$$

$$CO_3^-\ (ads) + CO\ (g) + Ni^{3+} = 2\ CO_2\ (g \text{ şi ads}) + Ni^{2+}$$

$$\qquad\qquad \rightarrow CO_3^-\ (ads) + CO\ (ads) + Ni^{3+}$$

Un alt mecanism de reacţie cu CO_2 (ads) ca specie intermediară este pus în evidenţă prin secvenţele III şi IV. Această cale de reacţie conduce la blocarea progresivă a suprafeţei NiO cu CO_2(ads) rezultat din descompunerea CO_3^- (ads) de către CO.

Studiul adsorbţiei gazelor pe catalizator de NiO a pus în evidenţă următoarele tipuri de reacţii:

A. Adsorbţia gazelor pe suprafaţă

$A_1\quad 1/2\ O_2\ (g) + Ni^{2+} = O^-\ (ads) + Ni^{3+}$

$A_2\quad CO(g) = CO(ads)$

$A_3\quad CO_2\ (g) = CO_2\ (ads)$

Cum instalaţia experimentală cuprinde o trapă cu azot lichid, procesul A_3 nu are importanţă practică.

B. Interacţiunea între gaz şi faza adsorbită conducînd la:

B_1 ioni adsorbiţi

$B_1\quad CO\ (ads) + O_2\ (g) + Ni^{2+} = CO_3^-\ (ads) + Ni^{3+}$

$B_2\quad CO_2\ (ads) + 1/2\ O_2\ (g) + Ni^{2+} = CO_3^-\ (ads) + Ni^{3+}$

$B_3\quad O^-\ (ads) + CO_2\ (g) + Ni^{2+} = CO_3^-\ (ads) + Ni^{3+}$

Din acelaşi motiv ca şi reacţia A_3, reacţia B_3 nu participă practic la reacţia de oxidare.

C. Procese care conduc la CO_2 (ads) care este un inhibitor al reacţiei de oxidare

$$C_1\ O^-\ (ads) + CO\ (g) + Ni^{3+} = CO_2\ (ads) + Ni^{2+}$$

$$\qquad\qquad \rightarrow O^-\ (ads) + CO\ (ads) + Ni^{3+}$$

$$C_2\ CO_3^-\ (ads) + CO\ (g) + Ni^{3+} = 2\ CO_2\ (ads) + Ni^{2+}$$

$$\qquad\qquad \rightarrow CO_3^-\ (ads) + CO\ (ads) + Ni^{3+}$$

D. Formarea CO_2 în stare gazoasă

$$CO_3^-\ (ads) + CO\ (g) + Ni^{3+} = 2\ CO_2\ (g) + Ni^{2+}$$

$$\qquad\qquad \rightarrow CO_3^-\ (ads) + CO\ (ads) + Ni^{3+}$$

Această fracţiune din ionii CO_3^- (ads) relativ slab legaţi de suprafaţă (100 kcal/mol) participă la reacţie conform mecanismului:

$$CO\ (g) = CO\ (ads) \qquad \text{rapid}$$

$$CO(ads) + O_2\ (g) + Ni^{2+} = CO_3^-\ (ads) + Ni^{3+} \qquad \text{rapid}$$

$$CO_3^-\ (ads) + CO\ (g) + Ni^{3+} = 2\ CO_2\ (g) + Ni^{2+} \qquad \text{lent}$$

$$\qquad\qquad \rightarrow CO_3^-\ (ads) + CO\ (ads) + Ni^{3+}$$

Trebuie observat că acordul între datele termodinamice nu înseamnă o confirmare sigură a mecanismului propus decît dacă această concordanţă se menţine şi la grade de acoperire destul de mari.

CONCLUZII

Caracterizarea termochimică a adsorbţiei gazelor pure aduce o contribuţie importantă la studiul mecanismului oxidării catalitice a CO pe NiO. Interacţiunea partenerilor de reacţie la suprafaţa solidului conduce la specii adsorbite diferite după ordinea în care se introduc gazele pe catalizator.

Au fost puse în evidenţă două căi posibile de reacţie, din care numai una conduce la formarea CO_2 gazos. Ionii CO_3^- legaţi puternic de suprafaţă (134 kcal/mol) nu participă la reacţie. La fel CO_2 adsorbit pe suprafaţă are rol de inhibitor. O parte din acest CO_2 poate reacţiona cu oxigenul pentru a forma CO_3^- slab legat, care prin acţiunea CO formează CO_2 gazos.

Toate aceste interacţiuni au fost determinate introducînd succesiv diferiţi parteneri de reacţie în contact cu catalizatorul. Dacă se introduce amestecul de reacţie ($CO + 1/2\ O_2$), toate speciile adsorbite care au fost identificate vor fi prezente simultan; reacţia propriu-zisă fiind determinată de specia şi interacţiunea predominantă.

Bibliografie

1. GRAVELLE, P. C., J. Chim. Phys. **61**, 1964, p. 455.
2. CALVET, E. şi PRAT, H., „Microcalorimetrie, applications physicochimiques et biologiques", Ed. Mason, 1956, cap. VII.
3. MERLIN, A. şi TEICHNER, S. J., C. R. **236**, 1952, p. 1892.
4. GRAVELLE, P. C. şi TEICHNER, S. J., J. Chim. Phys. **61**, 1964, p. 527.
5. WINTER, E. S., J. Chem. Soc., 1955, p. 2 726.
6. WEISZ, P. B., J. Chem. Phys. **21**, 1953, p. 1 531.
7. KLIER, K. II-e Congres Intern. Sur la Catalyse, Paris 1960 Technip. Paris, p. 323.
8. STONE, F. S., Adv. in Catalysis **XIII**, 1962, p. 1.
9. GRAVELLE, P. C. şi TEICHNER, S. J., J. Chim. Phys. **61**, 1964, p. 533.
10. GRAVELLE, P. C. şi TEICHNER, S. J., J. Chim. Phys., **61**, 1964, p. 625.
11. MARCELINI, R. P., RANC şi TEICHNER S. J., II-e Congres sur la Catalyse, Paris, 1960, Technip. Paris, 1961, p. 289.

Intrat în redacţie: 16.X.1986

VALERIU NAGACEVSCHI

Calculul constantei de echilibru lichid—vapori pentru un amestec ternar neideal în toată gama de compoziții

C.Z.: 541.123.3

Utilizînd un program existent pentru calculator, se calculează constantele de echilibru pentru componentele a două amestecuri ternare neideale: alcool etilic—alcool izopropilic—apă și alcool metilic——alcool izopropilic—apă pentru toată gama de concentrații. Datele necesare pentru programul de calcul sînt cele ale componentelor pure, sau ale unor amestecuri binare, ușor de găsit în literatură. Datele de echilibru ternare obținute prin calcul se compară cu cele experimentale, existente în literatură, rezultînd o bună apropiere ale acestora.

Making use of an existing computer programme, the equilibrium constants for the components of two nonideal ternary mixtures are calculated: ethyl alcohol-isopropyl alcohol-water and methyl alcohol-isopropyl alcohol-water for the whole concentration range. The necessary data, easily found in the technical literature for the calculation programme are those refering to the pure components or to some binary mixtures. The ternary equilibrium data obtained by calculation correspond to the experimental ones found in literature.

Используя имеющуюся программу для калькулятора вычисляются константы равновесия для компонент двух неидеальных тройных смесей: этиловый спирт-изопропиловый спирт-вода и метиловый спирт-изопропиловый спирт -вода для всей области концентраций. Для вычислительной программы необходимы легко доступные литературные данные по чистым компонентам или по двойным смесям. Полученные расчётным путём данные по тройному равновесию сопоставлялись с экспериментальными, литературными, что показало их хорошее приближение.

Pentru aflarea condițiilor de echilibru lichid—vapori pentru un amestec ternar neideal la anumite compoziții se utilizează, în principiu, următoarele căi:

1. Folosirea datelor de echilibru ternare din literatură, prezentate sub formă de tabele sau familii de curbe. Datele oferite sînt obținute experimental și prezintă încredere. Calea este indicată ori de cîte ori există aceste date. Dezavantajul principal constă în lista limitată a amestecurilor prezentate.

2. Utilizarea unor formule empirice ce leagă constanta de echilibru de temperatură și presiune. Pentru fiecare amestec particular, formula necesită valori particulare pentru coeficienți. Dezavantajul metodei apare atît în lipsa de precizie a formulei, cît și în necunoașterea în toate cazurile a valorilor coeficienților din formulă. De asemenea, pentru simplificare, formula nu ține cont de variația constantei de echilibru cu compoziția, ceea ce introduce erori mari.

3. Folosirea unui program pentru calculator care să permită calculul constantei de echilibru pentru amestecul particular dat. Calculul se face pe baze teoretice verificate în chimia fizică, folosind date binare ale componentelor. Aproximarea este mult mai fină, iar date binare există în literatură în abundență. Dezavantajul metodei constă în implicarea unui calculator cifric pentru obținerea rezultatelor. În literatura de specialitate sînt prezentate în acest scop o serie de programe în FORTRAN [1, 2]. Programele sînt versatile, putîndu-se folosi metode de calcul pentru obținerea echilibrului de fază la punctul de fierbere sau de rouă, sau pentru amestecul parțial vaporizat sau condensat. Se ține cont de influența temperaturii, și presiunii compoziției amestecului.

În această lucrare se va utiliza un program în FORTRAN [1] pentru obținerea unor familii de curbe ale constantei de echilibru pe întreaga gamă de compoziții ale unor amestecuri ternare. Prin acest procedeu se pot completa lacunele existente în ceea ce privește datele de echilibru prezentate în literatură.

Amestecurile ternare luate în discuție sînt:
— alcool etilic — alcool izopropilic — apă;
— alcool metilic — alcool izopropilic — apă.

Ing. VALERIU NAGACEVSCHI, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Exactitatea metodei se poate verifica prin comparația rezultatelor cu datele experimentale existente în literatură.

Constanta de echilibru a unui component dintr-un amestec ternar neideal este în funcție de temperatură, presiune și compoziția amestecului. Considerînd presiunea constantă (pentru majoritatea aplicațiilor), se scriu relațiile parametrice:

$$k_1 = k_1(T, x_1, x_3)$$
$$k_2 = k_2(T, x_2, x_3)$$
$$k_3 = k_3(T, x_3, x_2)$$

Se pot obține grafic familii de curbe parametrice ce conțin toată informația necesară deducerii cît mai exacte și mai ușoare a constantei de echilibru pentru orice compoziție a amestecului. Aceste date se pot folosi, de exemplu, pentru calculul fracționării amestecului dat într-o coloană de fracționare.

Modelul matematic folosit pentru conceperea unui astfel de program pentru calculator [1] se bazează pe următoarele:

Un sistem multicomponent, bifazic, lichid-vapori se consideră aflat în echilibru, dacă la temperatura sistemului fugacitatea în fază de vapori este egală cu fugacitatea în fază lichidă pentru orice component:

$$f_i^V = f_i^L$$

Lucrînd în domeniul presiunilor și temperaturilor moderate ($T_R < 0{,}56$) se poate folosi ecuația virial limitată la coeficientul de ordinul doi, B, pentru a descrie neidealitatea vaporilor [1, 2]:

$$f_i^V = P \cdot y_i \cdot \varphi_i \qquad f_i^L = f_i^0 \cdot x_i \cdot \gamma_i$$

unde:

— φ_i se obține din relațiile:

$$\ln \varphi_i = \left(2 \sum_j y_j B_{ij} - B\right) \frac{P}{RT} \qquad B = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij}$$

$$B_{ij} = \frac{RTc_{ij}}{Pc_{ij}} \left(f_0(T_R) + \omega_{ij} f_1(T_R) + f_2(T_R)\right)$$

$$Tc_{ij} = (1 - K_{ij})(Tc_i \cdot Tc_j)^{1/2} \qquad K_{ij} = 1 - 2\,\frac{vc_i \cdot vc_j}{vc_{ij}^2}\,\frac{(I_i \cdot I_j)^{1/2}}{(I_i + I_j)}$$

$$vc_{ij} = \left(\frac{vc_i^{1/3} + vc_j^{1/3}}{2}\right)^3 \qquad Pc_{ij} = 4Tc_{ij}\,\frac{\dfrac{Pc_i \cdot vc_i}{Tc_i} + \dfrac{Pc_j \cdot vc_j}{Tc_j}}{\left(vc_i^{1/3} + vc_j^{1/3}\right)^3}$$

$$\omega_i = -\lg\left(\frac{P_i}{Pc_i}\right)_{T_R = 0{,}7} - 1$$

$$v_i = v_{ref,\,i}\,(0{,}29056 - 0{,}08775\,\omega_i)\,(1 - T_R)^{x_{ref,\,i}}$$

$$\omega_{ij} = \frac{\omega_i + \omega_j}{2} \qquad \lg P_i = C_{1,i} + \frac{C_{2,i}}{C_{3,i} + t}$$

$$f_0(T_R) = 0{,}1445 - 0{,}33/T_R - 0{,}1385/T_R^2 - 0{,}0121/T_R^3$$

$$f_1(T_R) = 0{,}0637 + 0{,}331/T_R^2 - 0{,}423/T_R^3 - 0{,}008/T_R^8$$

$$f_2(T_R) = a_i/T_R^6 - b_i/T_R^8$$

— f_i^0 se obține din relația:

$$f_i^0 = P_i \exp\left(\frac{B_{ii} P_i - v_i (P - P_i)}{RT}\right)$$

formulă scrisă final după unele aproximații acceptate:

— neglijarea variației volumului molar în fază lichidă în funcție de presiune;

— aproximarea volumului parțial molar prin volumul molar al componentului pur;

— γi se calculează după ecuația lui Wilson, recomandată ca fiind mai exactă [1, 3]:

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln\left(\sum_j x_i G_{ij}\right) - \sum_k \left(\frac{x_k G_{ki}}{\sum_j x_j G_{kj}}\right)$$

unde:

$$G_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp\left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT}\right)$$

Se definește constanta de echilibru vapori-lichid pentru un sistem neideal multicomponent:

$$k_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{f_i^0 \gamma_i}{P \varphi_i}$$

Echilibrul de fază se poate calcula pentru punct de fierbere sau punct de rouă al amestecului, sau pentru amestec parțial vaporizat sau condensat, impunînd relația [1]:

$$\sum_i \frac{x_{0,i}(1 - k_i)}{1 - v - vk_i} = 0$$

unde:

$x_{0,i}$ este compoziția amestecului inițial;

v — fracția vaporizată dintr-un mol amestec.

Programul folosit în această lucrare necesită pentru rularea pe calculator următoarele date, ușor de găsit în literatură:

— numărul și natura componenților din amestec;

— compoziția amestecului inițial supus vaporizării sau condensării;

— valoarea parametrului fixat, P;

— valoarea parametrului estimat, T;

— parametrii critici ai componenților, Tc_i Pc_i, vc_i; [4];

— factorul acentric, w_i [2];

— parametrii $(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})$ pentru ecuația Wilson [3];

— coeficienții a_i, b_i pentru calculul termenului polar $f_2(T_R)$ [1];

— parametrii ajustabili ai ecuației Racket pentru calculul volumului molar, v_{ref}, x_{ref} [2];

— constantele pentru ecuația presiunii de vapori (ecuația Antoine), deduse după metoda Dreisbach [8] sau din tabele [5];

— constantele specifice K_{ij} folosite în calculul parametrilor pseudocritici, Tc_{ij}, Pc_{ij}, vc_{ij} [2, 6]. Acești parametri se utilizează în calculul coeficientului virial de amestec, B_{ij}.

Prin rularea programului pe calculator se obțin: temperatura de echilibru pentru fiecare compoziție

Tabelul 1

ABATERILE COMPOZIȚIEI ȘI TEMPERATURII DE ECHILIBRU A AMESTECULUI METANOL–IZOPROPANOL–APĂ OBȚINUTE PRIN CALCUL, FAȚĂ DE VALORILE EXPERIMENTALE DIN LITERATURĂ [7]

Nr. crt.	Pres., mm Hg	Fază lichidă (x), % mol			Faza de vapori (y), % mol						Temperatura la echilibru, °C	
					metanol		*i*-propanol		apă			
		metanol	*i*-propanol	apă	y^{exp}	Δy^*	y^{exp}	Δy^*	y^{exp}	Δy^*	t^{exp}	Δt^{**}
1	762	8,6	14,1	77,3	19,8	2,79	40,2	4,18	40,0	−6,97	80,2	−2,98
2	748	10,0	31,5	58,5	17,8	3,34	46,2	0,58	36,0	3,91	78,3	−2,51
3	766	11,3	51,5	37,2	19,9	5,34	48,9	−5,65	31,2	0,31	77,8	−2,48
4	766	13,2	7,3	79,5	27,0	−4,87	39,1	17,6	33,9	−12,7	80,2	−3,35
5	746	14,3	5,4	80,3	36,9	0,12	21,5	4,84	41,6	−4,96	80,2	−2,72
6	767	17,0	20,5	62,5	32,6	4,13	34,0	1,36	33,4	−5,49	77,6	−3,55
7	768	17,5	5,8	76,7	43,1	1,47	20,5	5,56	36,4	−7,03	79,6	−3,01
8	767	19,4	7,1	73,5	44,2	1,36	20,8	4,92	35,0	−6,28	77,9	−3,93
9	768	19,4	14,8	65,8	38,6	3,12	28,5	2,90	32,9	−6,02	79,0	−2,13
10	748	20,8	9,1	70,1	44,4	1,71	22,1	4,23	33,5	−5,94	77,6	−2,96
11	764	23,0	9,0	68,0	47,0	1,16	19,9	3,55	33,1	−4,71	77,8	−2,76
12	766	24,8	15,4	59,8	43,8	0,91	25,0	2,70	31,2	−3,61	76,5	−3,30
13	762	30,8	17,9	51,3	52,6	3,53	22,3	1,27	25,1	−4,81	74,9	−3,30
14	764	41,9	13,4	44,7	62,5	−0,85	16,2	3,38	21,3	−2,53	73,7	−2,17
15	755	44,2	13,0	42,8	63,4	−2,27	14,9	3,07	21,7	−0,80	72,8	−2,24
16	755	54,7	10,3	35,0	74,8	0,38	9,8	2,17	15,4	−1,79	71,6	−1,17

Observație * $\Delta y = y^{exp} - y^{calc}$ ** $\Delta t = t^{exp} - t^{calc}$

impusă, constanta de echilibru pentru fiecare component și compoziția de echilibru pentru faza* coexistentă.

Precizia de calcul al programului se verifică prin compararea valorilor de echilibru ale compoziției amestecului vapori–lichid și a temperaturii de echilibru cunoscute experimental [7] cu cele obținute prin rularea programului (tabelul 1).

În tabelul 2 se prezintă comparativ valorile constantei de echilibru pentru fiecare component extrase din literatură (date experimentale) și obținute prin calcul prin intermediul programului.

Din compararea datelor se observă că valorile obținute prin metoda arătată diferă puțin, în limite admisibile, de cele experimentale, în raport cu datele deduse din formulele empirice $k_i = k_i(T)$. Deci,

Tabelul 2

VALORILE CONSTANTELOR DE ECHILIBRU DETERMINATE EXPERIMENTAL [7] ȘI PRIN CALCUL PENTRU SISTEMUL METANOL–IZOPROPANOL–APĂ

Nr. crt.	Alcool metilic		Alcool izopropilic		Apă	
	$k_1^{exp.}$	$k_1^{calc.}$	$k_2^{exp.}$	$k_2^{calc.}$	$k_3^{exp.}$	$k_3^{calc.}$
1	2,30233	1,97797	2,85116	2,55438	0,51746	0,60766
2	1,78000	1,46176	1,46667	1,44840	0,61539	0,68299
3	1,76106	1,28837	0,94951	1,05928	0,83871	0,83035
4	2,04545	2,41414	3,35616	2,94138	0,42642	0,58693
5	2,58042	2,57198	3,98148	3,08553	0,51806	0,57981
6	1,91765	1,67500	1,65854	1,59202	0,53440	0,62221
7	2,46286	2,37892	3,53448	2,57646	0,47458	0,56618
8	2,27835	2,20812	2,92958	2,23740	0,47619	0,56159
9	1,98969	1,82895	1,92568	1,72961	0,50000	0,59149
10	2,13462	2,05241	2,42857	1,96364	0,47789	0,56263
11	2,04348	1,99325	2,21111	1,81659	0,48676	0,55597
12	1,76613	1,72941	1,62338	1,44823	0,52174	0,58206
13	1,70779	1,59304	1,24581	1,17472	0,48928	0,58297
14	1,49165	1,51184	1,20896	0,95698	0,47651	0,53312
15	1,43439	1,48573	1,14615	0,90988	0,50701	0,52576
16	1,36746	0,95146	1,37448	0,74088	0,44000	0,49100
	$\Delta k_1 = -6{,}81\%$		$\Delta k_2 = -15{,}06\%$		$\Delta k_3 = +14{,}94\%$	

Observație: k_i se calculează după relația [1]:

$$\Delta k_i\% = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{k_i^{calc} - k_i^{exp}}{k_i^{exp} + 10^{-5}} \right)$$

unde N este nr. de puncte experimentale.

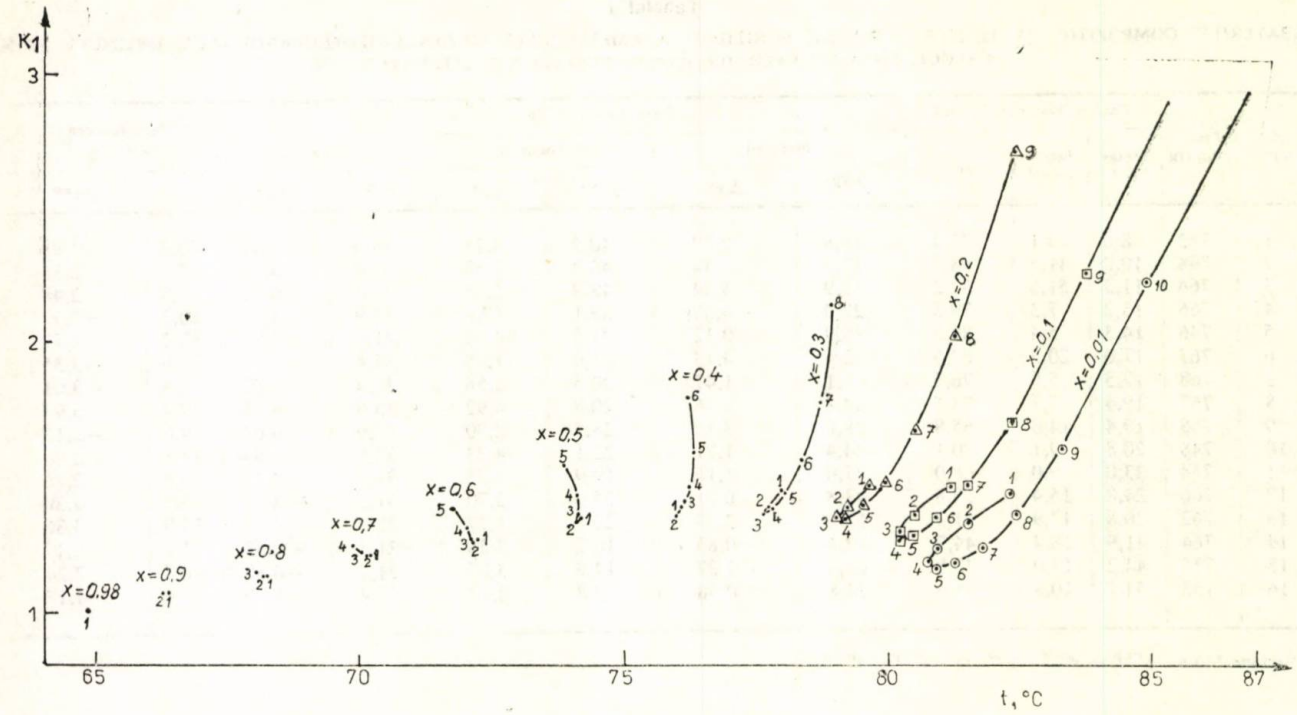


Fig. 1a

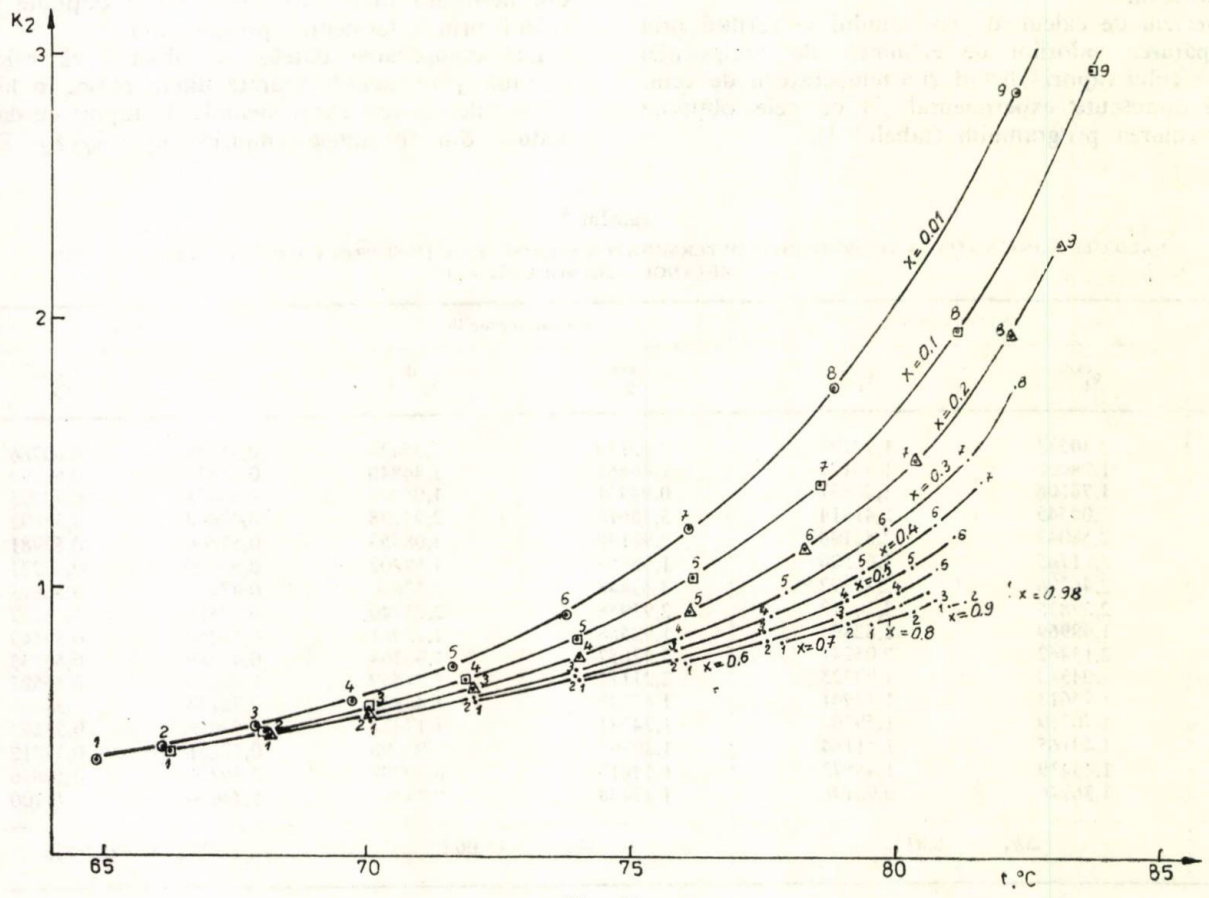


Fig. 1b

Fig. 1. Familii de curbe ale constantei de echilibru $k = k(t, x, x_1)$ pentru fiecare component din sistemul alcool metilic — alcool izopropilic — apă:

x — concentrația componentului cercetat (fracții molare); x_1 — concentrația unui al doilea component din sistem.
Punctele din grafice notate cu cifre corespund următoarelor valori x_1:
1) $x_1 = 0{,}01$; *2)* $x_1 = 0{,}1$; *3)* $x_1 = 0{,}2$; *4)* $x_1 = 0{,}3$; *5)* $x_1 = 0{,}4$; *6)* $x_1 = 0{,}5$; *7)* $x_1 = 0{,}6$; *8)* $x_1 = 0{,}7$; *9)* $x_1 = 0{,}8$; *10)* $x_1 = 0{,}9$; *11)* $x_1 = 0{,}98$.
a) x = alcool metilic, x_1 = apă; *b)* x = alcool izopropilic, x_1 = apă; *c)* x = apă, x_1 = alcool izopropilic.

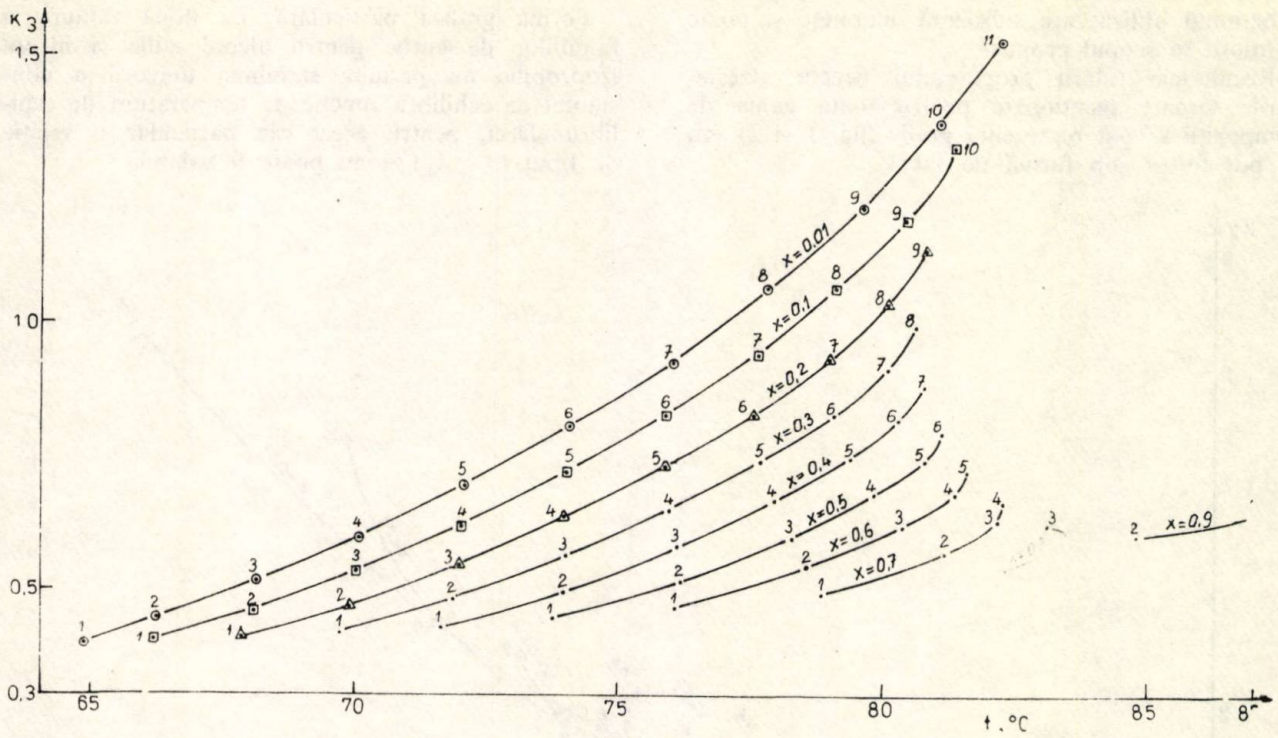

K 3
1,5
1,0
0,5
0,3
65
70
75
80
85
t, °C
x=0,01
x=0,1
x=0,2
x=0,3
x=0,4
x=0,5
x=0,6
x=0,7
x=0,9

Fig. 1c.

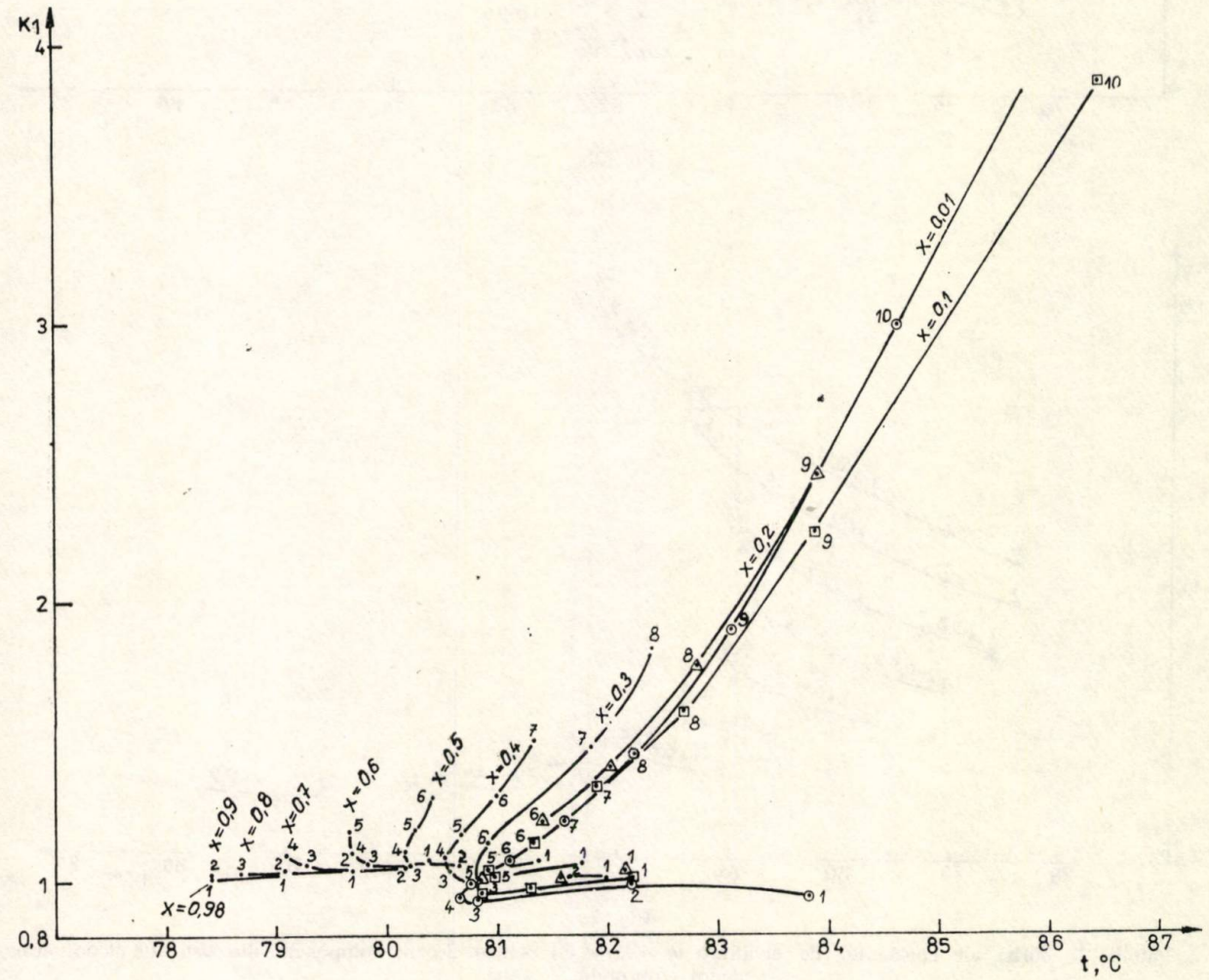

K1
4
3
2
1
0,8
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
t,°C
x=0,01
x=0,1
x=0,2
x=0,3
x=0,4
x=0,5
x=0,6
x=0,7
x=0,8
x=0,9
x=0,98

Fig. 2a.

programul utilizat are suficientă acurateţe şi poate fi folosit în scopul propus.

Rezultatele rulării programului pentru amestecurile ternare menţionate pentru toată gama de compoziţii se pot reprezenta grafic (fig. 1 şi 2) sau se pot folosi sub formă de tabel.

Forma grafică particulară, cu două ramuri, a familiilor de curbe pentru alcool etilic şi alcool izopropilic nu permite stabilirea univocă a constantei de echilibru funcţie de temperatura de echilibru. Deci, pentru acest caz particular o relaţie de tipul $k_i = k_i(T)$ nu poate fi valabilă.

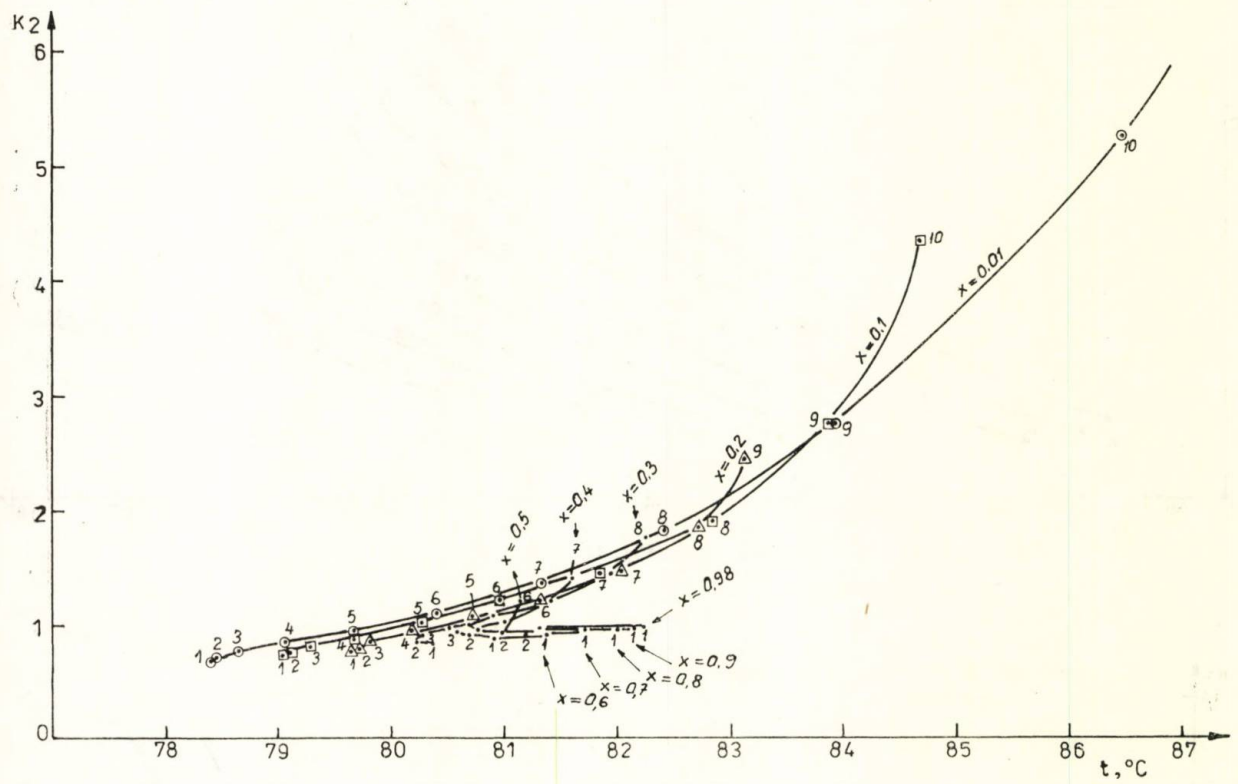


Fig. 2b.

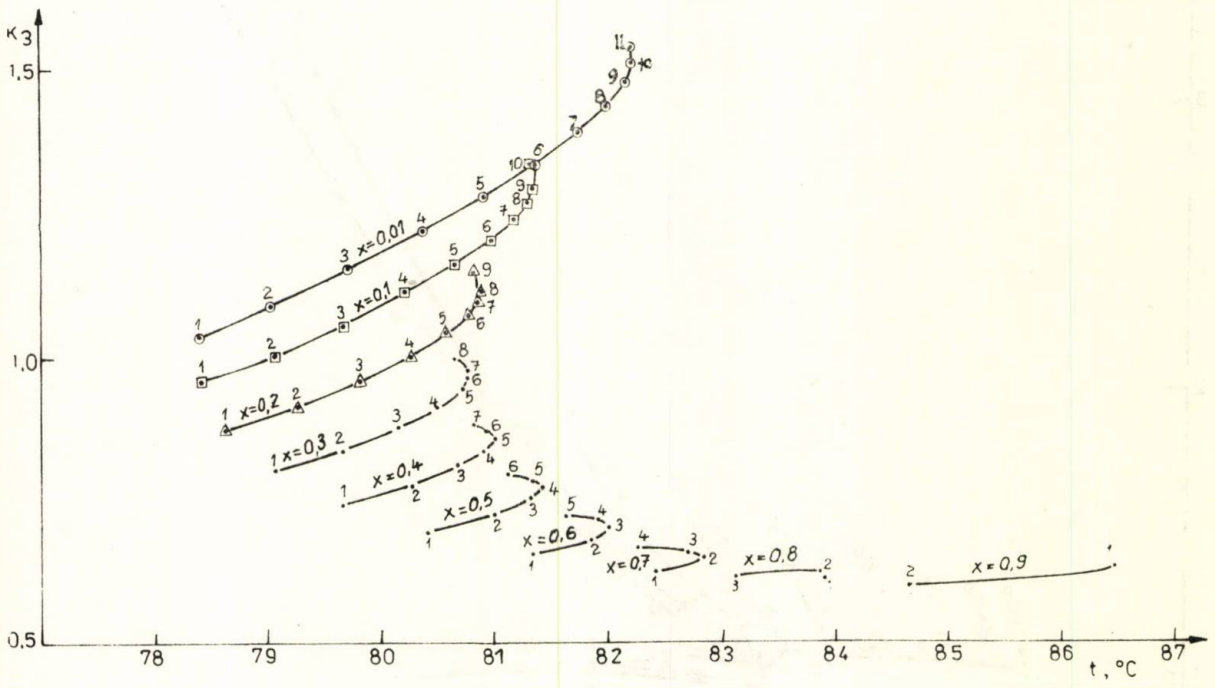


Fig. 2c.

Fig. 2. Familii de curbe ale constantei de echilibru $k = k(t,x,x^\circ)$ pentru fiecare component din sistemul alcool etilic — alcool izopropilic — apă:

a) x — alcool etilic, x_1 — apă; *b*) x — alcool izopropilic, x_1 — apă; *c*) x — apă, x_1 — alcool izopropilic.

CONCLUZII

Programul oferit în [1] pentru calculul echilibrului de fază al unui amestec multicomponent neideal (amestec ternar în particular) poate fi folosit cu succes, rezultatele fiind cu puţin diferite de cele experimentale existente în literatură.

Datele necesare rulării programului pe calculator în cazul unor amestecuri ternare neideale nestudiate în literatură sînt uşor accesibile, fiind cele ale componentului pur sau ale unor amestecuri binare.

Programul se poate utiliza pentru acoperirea întregii game de concentraţii ale amestecului ternar, datele obţinute putînd fi utilizate mai departe în calculul fracţionării amestecului într-o coloană de fracţionare.

Rezultatele obţinute prin rularea programului pot fi prezentate sub formă de tabelă sau grafic, sub formă de familii de curbe parametrice.

Notaţii

a_i, b_i — coeficienţi pentru calculul termenului polar $f_2(T_R)$
B — coeficient virial de ordinul doi al amestecului multicomponent
B_{ij} — coeficient virial de ordinul doi pentru amestec binar
f_i^L, f_i^V — fugacitatea unui component i în fază lichidă, respectiv de vapori
f_i^0 — fugacitatea de referinţă a componentului i
$f_0(T_R), f_1$ — funcţii date depinzînd de T_R
$(T_R), f_2(T_R)$
I_i — potenţial de ionizare a componentului i
K_{ij} — constante de interacţiune caracteristice
k_i — constanta de echilibru vapori—lichid a componentului i
P — presiunea de lucru, mm Hg
P_i — presiunea de vapori la saturaţie a componentului i, mm Hg
R — constanta gazelor
t — temperatura, °C
T — temperatura, K
T_R — temperatura redusă ($T_R = T/T_c$)
Tc_i, Pc_i, vc_i — temperatura critică, presiunea critică, volumul critic al componentului i
$Tc_{ij}, Pc_{ij}, vc_{ij}$ — temperatura critică, presiunea critică, volumul critic pentru amestecul binar
v_i — volumul molar al componentului i
v_{ref}, x_{ref} — parametri ajustabili din ecuaţia Racket
x_i, y_i — concentraţia componentului i în fază lichidă, respectiv de vapori (fracţie molară)
γ_i — coeficientul de activitate al componentului i în faza lichidă
φ_i — coeficientul de fugacitate al componentului i în faza de vapori
$\lambda_{ij} - \lambda_{ii}$ — parametrii ecuaţiei Wilson
ω_i — factorul acentrie pentru componentul i
ω_{ij} — factorul acentric pentru amestecul binar

Bibliografie

1. STRĂTULĂ, C., MARINOIU, V., şi SORESCU, GH. ,,Metode şi programe de calcul al proceselor de distilare, fracţionare şi absorbţie". Ed. Tehnică, Bucureşti, 1976.
2. GOTHARD, F. A. ,,Echilibre lichid-vapori", Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1975.
3. NAGATA, I. J. Chem. Eng. Japan, 6, nr. 1, febr. 1973, p. 18.
4. * * * ,,Manualul inginerului chimist", 2, Ed. Tehnică, 1952.
5. RIDDICK, J. A. şi BUNGER, W. B. ,,Organic solvents" Ed. a III-a, John Wiley, Inc., 1970.
6. WATANABE, K., NAKAYAMA, T., MOTL, J. ,,Final report on ionization potential by photoionization method" Univ. Hawai, dec., 1959.
7. KOGAN V. B. FRIDMAN, M.V., KAFAROV, V. V. ,,Ravnovesie mejdu jidkostiu, parom" Izdatelstvo Nauka, Moskva – Leningrad, 1966.
8. Van WINKLE, M. ,,Distilation" McGraw-Hill Book, New York, 1971

Intrat în redacţie: 28.IV.1986

recenzii

G. BRACK, A. HELMS: Automatisierungstechnik. **Tehnica automatizării.** VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1985, 244 pag.

La realizarea inginerească a oricărei instalaţii moderne, pentru atingerea unui grad înalt de eficienţă şi asigurarea unei exploatări economice şi care să nu deterioreze mediul înconjurător, este necesară aplicarea într-o măsură cît mai mare a tehnicilor de automatizare. Rolul şi ponderea automatizării sînt ilustrate, de exemplu, prin aceea că pentru instalaţii moderne 15—20% din cheltuielile de investiţii sînt destinate automatizării. Pentru aplicarea corectă şi eficientă a tehnicii de automatizare, specialistul tehnolog trebuie să cunoască posibilităţile şi principalele mijloace tehnice existente, pentru a putea formula cerinţele concrete şi rezolvabile specialiştilor în automatizare.

Lucrarea reprezintă un manual, aprobat în R.D.G., pentru învăţămîntul superior, inclusiv cel fără frecvenţă, şi anume pentru cei ce studiază tehnica automatizării ca o materie secundară şi, ca atare, diferă de manualele pentru specialiştii în automatizare. Autorii şi-au fixat drept scop ca studentul înainte de toate să înţeleagă în profunzime obiectivele esenţiale, interacţiunea şi legăturile dintre diversele aspecte ce apar în cadrul problemelor de automatizare. În acest sens, în manual se tratează modul de elaborare a descrierilor de procese într-o formă adecvată pentru aplicarea automatizării, transformarea obiectivelor tehnologice în obiective de automatizare, indicarea soluţiilor de principiu pentru automatizarea urmăririi şi menţinerii la valoarea indicată a parametrilor ca şi a conducerii proceselor tehnologice; aceste descrieri trebuie să permită, de asemenea, aprecierea posibilităţilor tehnice şi economice de rezolvare a problemelor de automatizare existente şi utilizarea raţională a mijloacelor de automatizare accesibile. Totodată, se insistă pe însuşirea terminologiei şi simbolurilor specifice domeniului discutat.

Manualul cuprinde un volum de material ce poate fi expus în 45 de ore de lecţii şi un număr corespunzător de seminare. Manualul este împărţit în 9 capitole, şi anume: obiectivele automatizării (1); urmărirea şi operarea procesului cu ajutorul unui panou de comandă (2); reglarea locală a fluxurilor de materiale şi de energie (3); modelarea proceselor în vederea automatizării (4); bazele stabilizării automate a parametrilor de proces (5); dispozitive de reglare automată (6); structuri lărgite de stabilizare (7); sisteme binare de operare automată a proceselor (8) şi dispozitive de reglare binară (9). În încheiere, se dă explicaţia celor mai importanţi termeni de specialitate, în ordinea alfabetică, traduşi în limbile engleză şi rusă şi un index de subiecte sumar.

Manualul este conceput într-un mod original: în fiecare capitol sau paragraf se pune o problemă cvasiconcretă privind diferite aspecte de automatizare a unei instalaţii de obţinere a celulozei şi alcoolului din material lemnos. Deşi autorii subliniază că lucrarea nu reprezintă un material de proiectare şi nicidecum nu este un îndreptar privind automatizarea procedeului de fabricare a celulozei, exemplul ales este semnificativ din punctul de vedere al rolului deosebit de important pe care îl joacă tehnica automatizării în industria chimică.

Datorită tematicii foarte actuale şi modului reuşit de expunere a problemelor ca şi rezolvării lor, se apreciază că lucrarea recenzată poate fi folosită cu eficienţă atît de către studenţii şi cadrele didactice din învăţămîntul superior, cît şi de tehnologii din industrie, în mod special de cei ce activează în domeniul chimiei.

TAMARA AMBRUŞ

OCTAVIAN FLOAREA
MIHAELA MIHAI
GABRIEL FILIMON
SEPTIMIU NICOLA

Studiul experimental al transferului de masă în sisteme disperse

II. Lichide nenewtoniene

C.Z.: 541.18.05:66.012.2

Studiul experimental al transferului de masă în sisteme disperse prin tehnica formare—retragere prezentat în [1] este extins la sisteme nenewtoniene. Se evidenţiază influenţa fazei continue nenewtoniene asupra cantităţii de substanţă transferată: la timpi mici de contact, prin efecte generate de modificarea tensiunii superficiale, şi la timpi mari de contact, prin proprietăţile reologice ale acesteia. Se propune un model matematic pentru calculul ariei medii de contact al unităţilor individuale de volum.

The experimental study of mass transfer by the forming—shrinking technique in disperse systems is applied to nonnewtonian systems. The influence of the continuous nonnewtonian phase on the quantity of transfered substance becomes obvious by effects determined by the change of the surface pressure at short contact periods and by the rheologic properties of the substance at long contact periods. A mathematic model for the calculation of the average contact surface of the individual volume units is proposed.

Экспериментальное изучение массопередачи в дисперсных системах с помощью техники формование-отступление, описанной в работе (1) распространялось на неньютоновские системы. Выявляется влияние неньютоновской непрерывной фазы на количество передаваемого вещества: при малом времени контакта посредством эффектов, возникающих вследствие модифицирования поверхностного натяжения, а при большом времени контакта посредством ее реологических свойств. Предлагается математическая модель расчета средней площади поверхности контакта индивидуальных объемных единиц.

În lucrarea [1] s-a analizat intensificarea transferului de masă în sisteme disperse lichid—lichid prin tehnica formare—retragere. În acest scop, s-a construit o instalaţie experimentală de laborator şi s-au utilizat sisteme lichid—lichid newtoniene. Rezultatele obţinute evidenţiază posibilitatea utilizării contactării tip formare—retragere în coloane cu talere.

În această lucrare se extinde studiul experimental la sisteme nenewtoniene şi se generalizează metoda de calcul al ariei medii de contact picătură—fază continuă; faza continuă este reprezentată de lichide nenewtoniene. S-au utilizat trei soluţii apoase de poliacrilamidă (PAM), ale căror proprietăţi fizice sînt prezentate în tabelul 1; viscozitatea aparentă a acestora s-a măsurat cu vîscozimetrul Höppler. Reovîscozimetrele de tip Rheotest-2 — R.D.G. nu au furnizat numărul suficient de puncte pentru construcţia unei reograme. Soluţiile apoase de poliacrilamidă, prin solvatarea lentă a polimerului, au proprietăţi reologice variabile în timp. Stabilizarea lor s-a făcut prin adaos de alcool izopropilic.

Variaţia tensiunii superficiale a fazei dispersate, semnalată în tabelul 1, va influenţa, prin fenomenele adiacente interfeţe pe care le generează, coeficientul de transfer de masă.

Operarea instalaţiei experimentale şi prelucrarea datelor au fost prezentate în lucrarea [1]. S-a lucrat, şi în acest caz, cu faza dispersă saturată în faza continuă. S-a testat influenţa proprietăţilor reologice ale fazei continue şi a hidrodinamicii sistemului asupra ariei medii de contact şi a coeficientului mediu de transfer de masă. Hidrodinamica sistemului s-a variat prin debitul fazei disperse, respectiv durata unui ciclu formare—retragere şi a debitului fazei continue. Durata unui ciclu formare—retragere şi debitul fazei continue s-au variat între 0,7—4,5 s, respectiv 3—16 l/h.

Rezultatele expermentale

Variaţia ariei medii a picăturii şi a coeficientului mediu de transfer de masă cu timpul de formare-

Prof. dr. ing. OCTAVIAN FLOAREA şi dr. ing. MIHAELA MIHAI, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Ing. GABRIEL FILIMON, Întreprinderea Mecanică de Utilaj Chimic — Bucureşti.
Ing. SEPTIMIU NICOLA, Institutul pentru Inginerie Tehnologică şi Proiectare în Industria Chimică — Bucureşti.

Tabelul 1

PROPRIETĂȚILE FIZICE ALE SISTEMELOR UTILIZATE ÎN DETERMINĂRILE EXPERIMENTALE

Nr. crt.	Sistem	Tensiunea superficială, N/m·10+³		Viscozitatea aparentă a fazei continue, $Nsm^{-2} \cdot 10^3$	Densitatea fazei continue, kg/m^3
		fază dispersă	fază continuă		
1	*o*-Xilen — apă distilată	22,5	72,0	1	998
2	*o*-Xilen — soluție 1 PAM	20,5	72,6	2	1 002
3	*o*-Xilen — soluție 2 PAM	16,5	71,4	4	1 014
4	*o*-Xilen — soluție 3 PAM	13,8	70,3	8	1 021

retragere la debit constant a fazei continue, prezentată în figurile 1—3, concretizează prelucrarea sintetică a măsurătorilor obținute pe instalația experimentală. Comparația făcută în figurile 4 și 5 între transferul de masă de la picături de *o*-xilen la medii continue nenewtoniene și newtoniene este mult mai sugestivă în aprecierea influenței naturii fazei continue asupra coeficientului mediu de transfer de masă. Se observă că, la debite relativ mici (fig. 4) și la timpi mici de formare—retragere, valoarea coeficienților de transfer de masă în soluția 1-PAM este mai mare decît în sistemul newtonian, dar scade brusc, ajungînd la timpi de formare—retragere mai mari de o secundă, sub valoarea coeficienților de

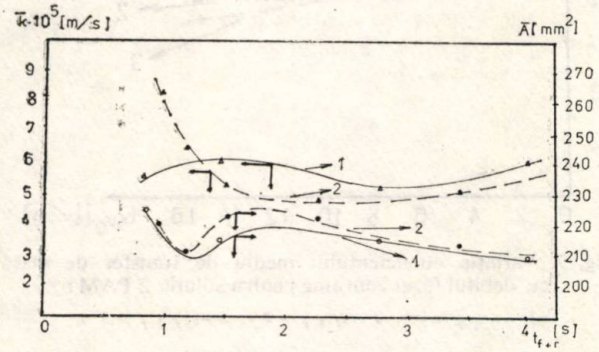


Fig. 1. Variația coeficientului mediu de transfer de masă și a ariei medii pentru sistemul *o*-xilen — soluție 1 PAM cu timpul de formare retragere:
1 — G_{v_c} — 7,8 l/h; *2* — G_{v_c} = 15 l/h.

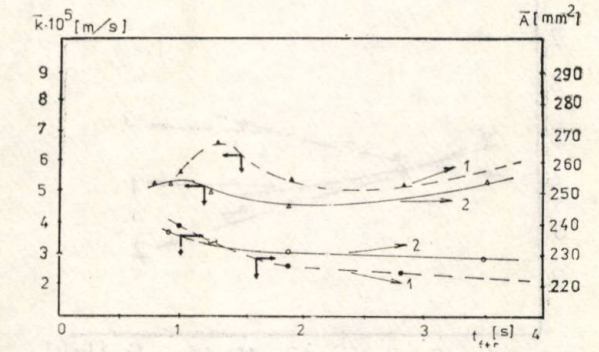


Fig. 2. Variația coeficientului mediu de transfer de masă și a ariei medii pentru sistemul *o*-xilen — soluție 2 PAM cu timpul de formare retragere:
1 — G_{v_c} = 7,2 l/h; *2* — G_{v_c} = 15 l/h.

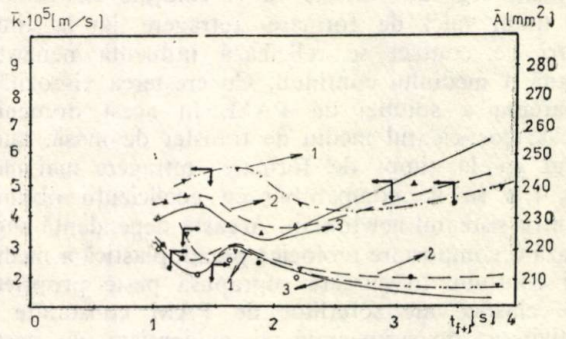


Fig. 3. Variația coeficientului mediu de transfer de masă și a ariei medii pentru sistemul *o*-xilen — soluție 3 PAM cu timpul de formare retragere:
1 — G_{v_c} = 4 l/h; *2* — G_{v_c} = 8 l/h; *3* — G_{v_c} = 16 l/h.

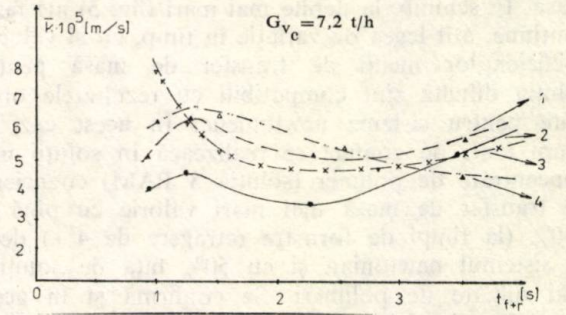


Fig. 4. Comparație între variația coeficienților medii de transfer de masă pentru sistemul newtonian și nenewtonian la G_{v_c} = 7,2 l/h:
1 — *o*-xilen — apă distilată; *2* — *o*-xilen — soluția 1 PAM; *3* — *o*-xilen — soluția 2 PAM; *4* — *o*-xilen — soluția 3 PAM.

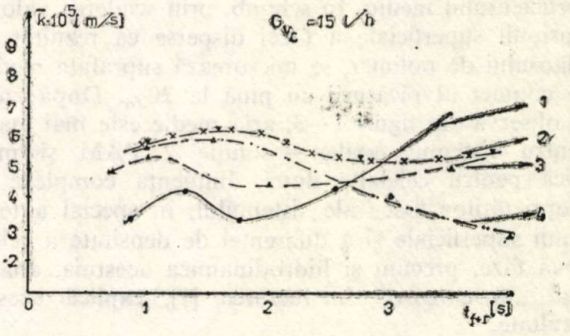


Fig. 5. Comparație între variația coeficienților medii de transfer de masă pentru sistemul newtonian și nenewtonian la G_{v_c} = 15 l/h:
1 — *o*-xilen — apă distilată; *2* — *o*-xilen — soluție 1 PAM; *3* — *o*-xilen — soluție 2 PAM; *4* — *o*-xilen — soluție 3 PAM.

transfer de masă ai sistemului *o*-xilen — soluția 2 PAM. Legea de variație în timp, pentru acest sistem, este diferită de a celorlalte sisteme analizate. Rezultatul este surprinzător, deoarece influența soluțiilor diluate de polimeri asupra hidrodinamicii sistemului (prin variația coeficientului de frecare de la interfață) este pregnantă în regimul controlat de mecanismul molecular, adică la timpi de formare—retragere mari. În acest caz, efectele interfaciale (de tip Marangoni) intensifică transferul de masă la timpi de formare—retragere mici, iar cu creșterea duratei unui ciclu se accentuează influența viscozității fazei continue asupra procesului de difuziune și, deci, și a coeficientului de transfer de masă. Transferul de masă în soluții mai concentrate de polimeri (soluția 2 PAM și 3 PAM) prezintă aproximativ aceleași legi de variație ca și soluțiile newtoniene la timpi mici de formare—retragere, iar la timpi mari de contact se reliefează influența nenewtoniană a mediului continuu. Cu creșterea viscozității aparente a soluției de PAM, în acest domeniu, crește coeficientul mediu de transfer de masă, ajungînd ca la timpi de formare—retragere mai mari de 4 s să fie comparabili cu coeficienții obținuți pentru sistemul newtonian. Această dependență sugerează o comportare reologică pseudoplastică a mediului continuu în curgere suprapusă peste proprietățile elastice ale soluțiilor de PAM constatate în activitatea experimentală și evidențiate cu testul Weissemberg pentru soluții mai concentrate în polimer. La soluțiile foarte diluate (soluția 1 PAM), la debite mici ale fazei continue, proprietățile reologice ale acestora nu influențează transferul de masă. În schimb, la debite mai mari (fig. 5) ale fazei continue, atît legea de variație în timp, cît și valorile coeficienților medii de transfer de masă pentru soluția diluată sînt compatibili cu rezultatele obținute pentru sisteme newtoniene. În acest caz, la timpi mari de contact se realizează în soluții mai concentrate de polimer (soluția 3 PAM) coeficienți de transfer de masă mai mari valoric cu pînă la 100% (la timpi de formare retragere de 4 s) decît în sistemul newtonian și cu 50% față de soluțiile mai diluate de polimeri. Se confirmă și în acest caz că prin îmbunătățirea condițiilor hidrodinamice și prin efectele interfaciale rezultate la contactarea celor două faze, prin adaos de cantități mici de polimeri în faza continuă, rezultă intensificări ale transferului de masă prin mărirea valorii coeficientului mediu. În schimb, prin scăderea valorii tensiunii superficiale a fazei disperse ca rezultat al adaosului de polimer, se micșorează suprafața medie de contact al picăturii cu pînă la 20%. După cum se observă din figuri 1—3, aria medie este mai mare pentru sistemul *o*-xilen — soluție 2 PAM și mai mică pentru celelalte două. Influența complexă a proprietăților fizice ale sistemului, în special a tensiunii superficiale și a diferenței de densitate a celor două faze, precum și hidrodinamica acestuia, analizată „în extenso" în lucrarea [1], explică aceste rezultate.

Figurile 6—8 prezintă variația coeficientului mediu de transfer de masă cu debitul fazei continue, la timpi de formare—retragere constanți. Și în acest caz, se evidențiază comportarea deosebită a siste-

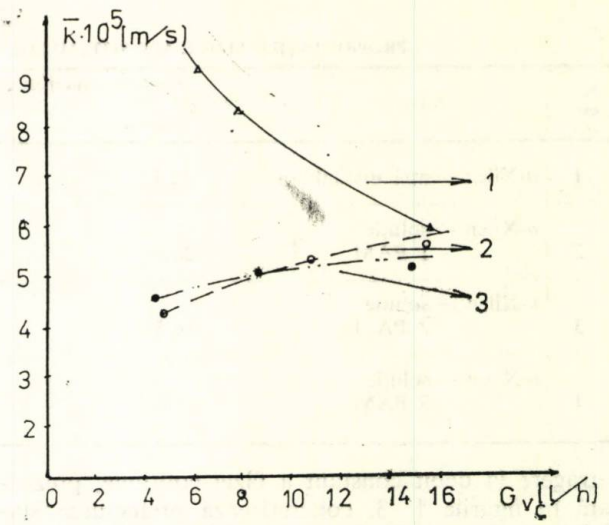


Fig. 6. Variația coeficientului mediu de transfer de masă cu debitul fazei continue: pentru soluția 1 PAM: $1-t_{f+r}=1$ s; $2-t_{f+r}=2$ s; $3-t_{f+r}=3$ s.

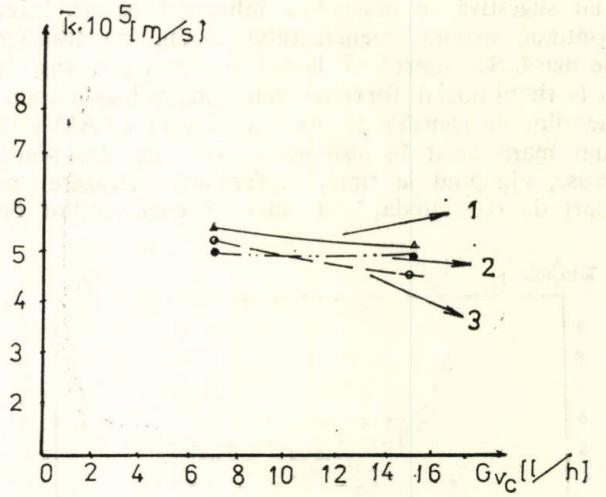


Fig. 7. Variația coeficientului mediu de transfer de masă cu debitul fazei continue pentru soluția 2 PAM: $1-t_{f+r}=1$ s; $2-t_{f+r}=2$ s; $3-t_{f+r}=3$ s.

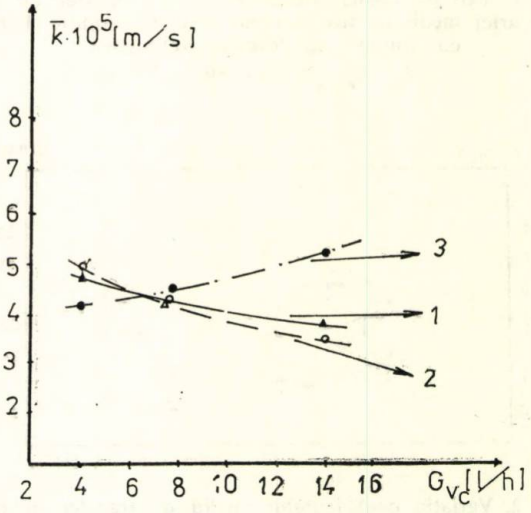


Fig. 8. Variația coeficientului mediu de transfer de masă cu debitul fazei continue pentru soluția 3 PAM: $1-t_{f+r}=1$ s; $2-t_{f+r}=2$ s; $3-t_{f+r}=3$ s.

mului *o*-xilen — soluție 1 PAM (fig. 6, curba *1*) la timpi mici de formare și intensificarea transferului de masă realizată de caracterul reologic al fazei continue, la timpi mari de contact (fig. 8, curba *3*).

Aceleași rezultate în interpretarea datelor experimentale se obțin pornind de la analiza legilor constitutive introduse în ecuațiile de transfer de proprietate. Aceste legi dau legătura dintre mărimile ecuațiilor de conservare și proprietățile fizice ale fluidelor în care se realizează transferul. Analizînd o lege constitutivă de tipul:

$$\eta_a = -\frac{T}{D}$$

rezultă că la viscozități aparente mari și gradienți de viteză mici fluxul de substanță este mare și este generat, în principal, de forțele de tensiune superficială, și nu de forțele de viscozitate; cu alte cuvinte, în acest domeniu viscozitatea fazei continue nu influențează transportul de masă. Acesta va fi influențat de viscozitate la gradienți mari de viteză. Concluziile sînt în concordanță cu rezultatele experimentale prezentate în figurile 1, 2 și 3.

Model matematic pentru calculul ariei medii a picăturii

Dificultatea esențială a tehnicii experimentale prezentate în lucrarea [1] constă în măsurarea ariei momentane de contact al picăturii cu mediul continuu pe fotografiile developate după filmul experienței. Analiza unui număr mare de filme ale generării de picături în sisteme newtoniene și nenewtoniene au sugerat următorul model simplificat: la începutul procesului, picătura se aproximează cu o calotă sferică care în timp se alungește, iar corpul geometric obținut este format din calota sferică inițială la care se racordează un trunchi de con. În timp, numai volumul trunchiului de con se modifică. Trecerea de la calota sferică la calota sferică racordată la trunchi de con se face la atingerea volumului de echilibru — noțiune definită de modelul lui K u m a r [2]. Deși acesta se aplică numai în regim laminar de curgere și pentru fază continuă stagnată, verificările experimentale au demonstrat o bună concordanță cu datele teoretice pînă la valori ale timpului de formare—retragere de o secundă și fază continuă în curgere.

Volumul momentan al picăturii se determină din produsul — debit volumetric și timp, iar relațiile geometrice dintre dimensiunile principale ale picăturii prezentate în figura 10 permit calculul ariei laterale momentane al acesteia. Aria medie se obține prin integrare:

$$\overline{A} = \frac{1}{t_{f+r}} \int_0^{t_{f+r}} A(t)\,dt$$

Modelul se poate aplica dacă se cunoaște volumul inițial al picăturii. Acesta se estimează prin formula:

$$V_0 = \frac{2\pi}{3} r_N^3$$

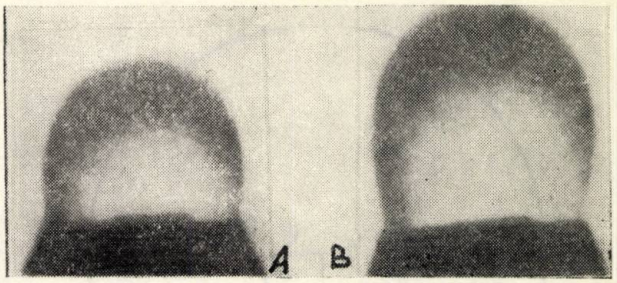


Fig. 9. Fotografii ale evoluției picăturii:
A — etapa de calotă sferică; *B* — etapa de calotă sferică racordată la trunchi de con.

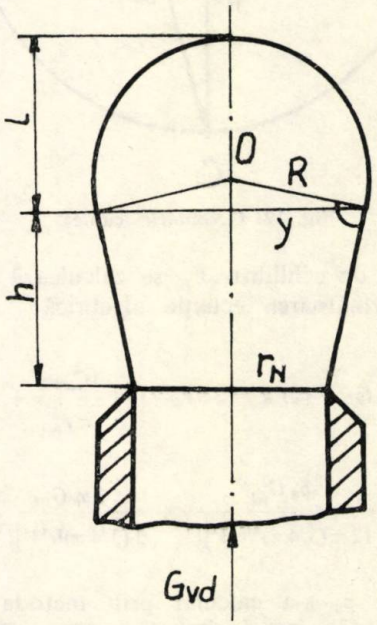


Fig. 10. Dimensiunile geometrice ale picăturii aproximate prin calotă sferică racordată la trunchiul de con.

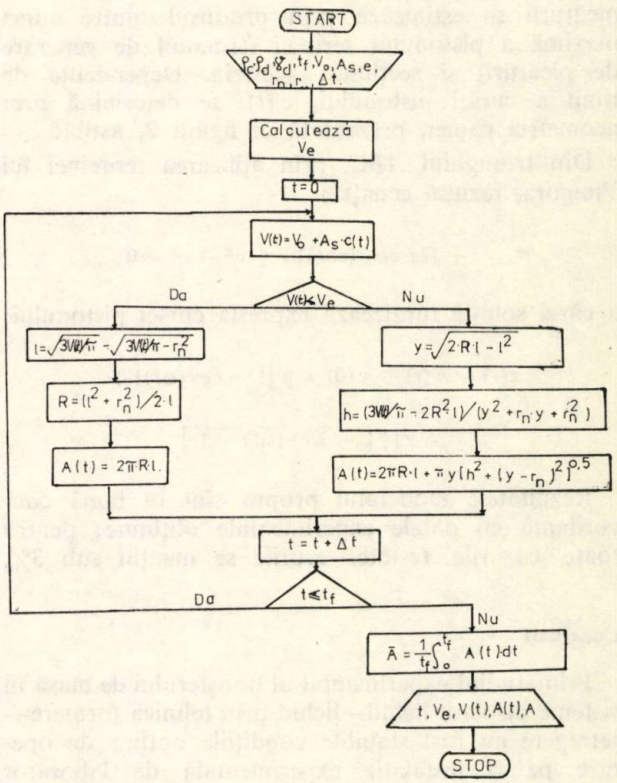


Fig. 11. Schema logică a programului de calcul.

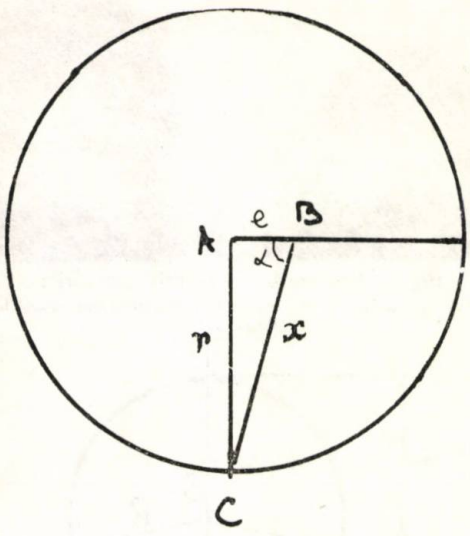


Fig. 12. Geometria camei.

Volumul de echilibru V_E se calculează rezolvînd numeric următoarea ecuaţie algebrică:

$$V_0 (\rho_c - \rho_d)\, g = 2\pi r_N \gamma_d - \frac{G_{vd}^2 \rho_d}{\pi r_N^2} +$$

$$+ \frac{\rho_s G_{vd}^2}{12\pi (3/4\pi)^{2/3} V_E^{2/3}} + \frac{3\eta_c G_{vd}}{3 (3/4\pi)^{1/3} V_E^{1/3}}$$

Mărimea ρ_s s-a calculat prin metoda propusă în lucrarea [3], iar debitul G_{vd} reprezintă debitul mediu obţinut prin raportarea volumului final al picăturii la timpul de formare. Volumul final al picăturii se estimează prin produsul dintre cursa maximă a pistonului seringii (sistemul de generare de picături) şi secţiunea acesteia. Dependenţa de timp a cursei pistonului, $c(t)$, se determină prin geometria camei, prezentată în figura 2, astfel:

Din triunghiul ABC, prin aplicarea teoremei lui Pitagora, rezultă ecuaţia:

$$x^2 + [2e \cos (\omega t)]\, x + e^2 - r^2 = 0$$

a cărei soluţie furnizează expresia cursei pistonului:

$$c(t) = x(t) - x(0) = e\,[1 - \cos(\omega t)] +$$

$$+ r\,[\sqrt{1 - \sin^2(\omega t)} - 1\,]$$

Rezultatele modelului propus sînt în bună concordanţă cu datele experimentale obţinute; pentru toate cazurile testate, erorile se menţin sub 3%.

Concluzii

Prin studiul experimental al transferului de masă în sisteme disperse lichid—lichid prin tehnica formare—retragere au fost stabilite condiţiile optime de operare pe o instalaţie experimentală de laborator pentru sisteme newtoniene şi nenewtoniene şi au fost evidenţiate posibilităţile de îmbunătăţire tehnică a instalaţiei, în vederea obţinerii unor suprafeţe de contact între faze mai mari.

În cazul sistemelor newtoniene, hotărîtoare asupra cantităţii de substanţă transferată sînt diferenţa de densitate dintre cele două faze, efectele interfaciale şi condiţiile hidrodinamice de operare.

În cazul sistemelor nenewtoniene, natura şi concentraţia polimerului (pentru sistemele testate) în faza continuă şi condiţiile hidrodinamice sînt decisive pentru intensificarea transferului de masă.

Modelul matematic propus pentru calculul ariei medii de contact dintre faze, deşi cu caracter empiric, furnizează date care pentru sistemele testate sînt în bună concordanţă cu măsurătorile experimentale. Modelul este simplu şi se aplică pentru sistemele care generează picături care se pot aproxima prin forme geometrice regulate. Din această cauză, adoptarea lui impune observaţii experimentale.

Atît modelul teoretic, cît şi datele experimentale au evidenţiat faptul că aria medie de contact depinde atît de proprietăţile fizice ale celor două faze măsurate în condiţiile de operare, cît şi de condiţiile hidrodinamice.

Lista de notaţii

$\overline{A}$	— aria medie, m^2;
$A(t)$	— aria momentană, m^2;
A_s	— aria pistonului seringă, m^2;
$c(t)$	— cursa pistonului, m;
D	— tensorul gradient de viteză, s^{-1};
e	— excentricitatea camei, m;
G_v	— debit volumetric, m^3/s;
h	— înălţimea trunchiului de con, m;
$\overline{k}$	— coeficient mediu de transfer de masă, m/s;
l	— înălţimea calotei sferice, m;
R	— raza calotei sferice, m;
γ_N	— răza duzei, m;
r	— raza camei, m;
t_{f+r}	— durata unui ciclu formare—retragere, s;
t	— timp, s;
t_f	— durata perioadei de formare;
Δt	— increment pe timp;
T	— tensorul tensiunilor, $kg.m^{-1}$;
V_0	— volumul iniţial al picăturii, m^3;
$V(t)$	— volumul momentan al picăturii, m^3;
V_E	— volumul de echilibru, m^3;
y	— înălţimea trunchiului de con, m;
γ	— tensiune superficială, N/m;
η_a	— vîscozitate aparentă, cP;
ρ	— densitate;
ω	— viteza unghiulară, rad;

Indicii c şi d se referă la faza continuă şi dispersă.

Bibliografie

1. FLOAREA, O., MIHAI, M., FILIMON, G. şi NICOLA, S. Rev. Chim. (Bucureşti), 38, nr. 2, 1987, p. 158.
2. KUMAR, R. C. E. S., **26**, 1971, p. 177.
3. FLOAREA, O. şi MIHAI, M., Rev. Chim., (Bucureşti) **37**, nr. 9, 1986, p. 784.

Intrat în redacţie: 22.IV.1986

CORNELIU RADU
RAUL MIHAIL
GRIGORE POP

Model matematic pentru dezactivarea catalizatorilor prin depunere de cocs

C.Z.: 66.097.3:541.128.5:681.5.015

S-a observat că dezactivarea catalizatorilor prin cocsare prezintă o evoluție de tip logistic. Se propune un model cu doi parametri. Modelul propus este verificat pe două seturi de date experimentale privind catalizatori pentru reacția de metanare și cea de conversie a metanolului.

The catalyst deactivation by coke formation represents a logistic type of evolution. A model with two parameters is proposed. The model is checked on two sets of experimental data regarding the catalyst for the methanation reaction and for the methanol conversion reaction.

Найдено, что безактивация катализаторов коксованием имеет логический ход. Предлагается модель с двумя параметрами. Предложенная модель проверяется на двух сериях экспериментальных данных о катализаторах реакции деметанизации и конверсии метанола.

În multe procese catalitice heterogene, dezactivarea catalizatorului are loc prin depunere de cocs (carbon) pe suprafața particulelor. Fenomenul a fost abordat destul de timpuriu prin corelații empirice [1]. S-au cercetat, apoi, modalitățile de cocsare a catalizatorului în funcție de compoziția amestecului de reacție și compoziția catalizatorului [2]. Ulterior, s-au efectuat numeroase cercetări [3—5], completate cu abordări cantitative ale fenomenului [6]. În ultimii ani, s-au accentuat preocupările privind obținerea de modele matematice pentru descrierea procesului de dezactivare a catalizatorilor prin depunere de cocs [7]. Concluziile acestor abordări cantitative sînt: a) dezactivarea este dependentă de condițiile de reacție și de compoziția locală a amestecului de reacție; b) cunoașterea conținutului de cocs este o informație esențială, deoarece dezactivarea este dependentă de acesta; c) totuși, dezactivarea reacției principale și cocsarea nu au expresii identice.

Determinarea experimentală a evoluției cantității de cocs depusă pe catalizator pentru o mare varietate de condiții de lucru este relativ dificilă. Pentru condiții de reacție precizate, sau care se modifică într-un domeniu relativ mic, conținutul de cocs, și, deci, dezactivarea catalizatorului pot fi tratate ca funcții numai de timp. Acest mod de abordare a procesului de dezactivare duce la expresii simple, explicite pentru calcularea activității catalizatorului, utile în activități de proiectare și mai ales de conducere cu calculatorul a proceselor tehnologice chimice.

Ing. CORNELIU RADU, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Electrotehnică și Energetică.
Dr. ing. GRIGORE POP, ICECHIM — București. Institutul de Energetică Chimică și Biochimică.

CONSIDERAȚII TEORETICE

Examinînd datele experimentale ale unor procese de dezactivare a catalizatorilor prin cocsare, se constată că evoluția activității catalizatorului se prezintă sub forma unor curbe „*S*". Aceasta a dus la ideea că dezactivarea este un proces de tip logistic, a cărui evoluție se prezintă schematic în figura 1. Cu linie întreruptă s-a reprezentat evoluția, descendentă a activității catalizatorului, iar cu linie continuă, creșterea dezactivării catalizatorului, adică a pierderii activității catalitice.

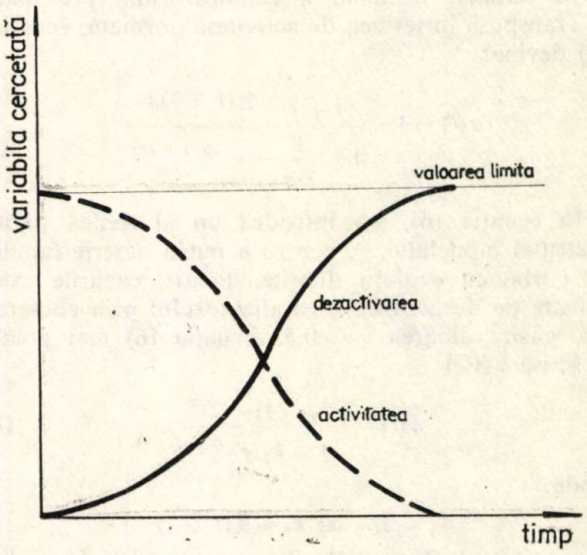


Fig. 1. Creșterea de tip logistic.

Metodele de tip logistic au fost investigate pînă în prezent mai ales în legătură cu activitățile de prognoză tehnologică [8, 9]. În literatură, se citează numeroase modele ce descriu creșteri de tip logistic,

cum sînt:

— modelul Bertalanffy:

$$X(t) = X^* (1 - A \cdot e^{-Bt}) \quad (1)$$

— modelul Prais:

$$X(t) = X^* \left(e^{\frac{A}{t+B}} \right) \quad (2)$$

— modelul Solla Price:

$$X(t) = \frac{X^*}{1 - e^{(A - Bt - C \cdot y_o \cdot e)}} \quad (3)$$

— modelul Pyatt:

$$X(t) = X^* \frac{1 + e^{-\beta(1+\lambda)t}}{1 + \frac{1}{\lambda} \cdot e^{-\beta(1+\lambda)t}} \quad (4)$$

— modelul Ross — Szelinski:

$$X(t) = \frac{X^*}{1 + A^{-B \cdot t - c \cdot y(t)}} \quad (5)$$

În ecuațiile (1—5), s-au folosit următoarele notații:

$X(t)$ este valoarea la momentul t a variabilei cercetate;
X^* — valoarea maximă, de saturație, a variabilei studiate;
A, B, C, y_o, β și λ — parametri ai modelelor;
$y(t)$ — o funcție de ajustare.

Analizîndu-se o serie de date experimentale privind scăderea activității, respectiv creșterea dezactivării catalizatorilor prin cocsare, comparativ cu reprezentări grafice ale modelelor din ecuațiile (1—5), s-a ajuns la concluzia că modelul Pyatt prezentat în ecuația (4) ar putea descrie în mod corespunzător acest fenomen.

Pentru simplificarea calculelor și a reprezentărilor grafice, s-a utilizat în locul activității catalizatorului activitatea normată, adimensională a acestuia, calculată ca raport între activitatea curentă și activitatea inițială, maximă, a catalizatorului proaspăt.

Transpusă în termen de activitate normată, ecuația (4) devine:

$$a(t) = 1 - \frac{1 + e^{-\beta(1+\lambda)t}}{1 + \frac{1}{\lambda \cdot \gamma} - e^{-\beta(1+\lambda)t}} \quad (6)$$

În ecuația (6), s-a introdus un al treilea parametru al modelului, γ, pentru a putea descrie familii de curbe cu evoluții diferite. Pentru cazurile examinate de dezactivare a catalizatorului prin cocsare, s-a găsit valoarea $\gamma = 0{,}5$. Ecuația (6) mai poate fi scrisă astfel:

$$a(t) = \frac{(k_1 - 1) \cdot e^{-k_2 t}}{1 + k_1 \cdot e^{-k_2 t}} \quad (7)$$

unde:

$$k_1 = 2/\lambda, \text{ iar } k_2 = \beta(1 + \lambda)$$

Pentru calcularea valorilor constantelor k_1 și k_2, trebuie determinate valorile parametrilor β și λ din ecuația (6). În această lucrare, s-a folosit în acest scop o tehnică de modificare succesivă a valorilor β și λ, într-un domeniu stabilit pe baza unei aprecieri calitative a curbei, ce reprezintă evoluția procesului dedezactivare, combinată cu înjumătățirea intervalului [10] și o utilizare conversațională a calculatorului. Criteriile de apreciere a concordanței între valorile experimentale și cele calculate sînt de natură statistică: abaterea medie și abaterea standard, pentru ambele urmărindu-se minimizarea.

VERIFICAREA MODELULUI

Pentru verificarea posibilităților modelului din ecuația (7) de a descrie evoluția activității catalizatorilor care se dezactivează prin cocsare, s-au elaborat astfel de modele de tip logistic pentru două cazuri, pe baza datelor experimentale disponibile în literatură.

A. *Dezactivarea unui catalizator de Ni-Mo-Cu/alumină în reacția de metanare:* $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$. Pornind de la datele experimentale privind evoluția activității normate a catalizatorului în condiții de lucru precizate [11] prezentate în tabelul 1, s-a dedus relația:

$$a(t) = \frac{27{,}169 \cdot e^{-0{,}5676\, t}}{1 + 28{,}169 \cdot e^{-0{,}5676\, t}} \quad (8)$$

Tabelul 1

ACTIVITATEA NORMATĂ A CATALIZATORULUI ÎN REACȚIA DE METANARE [11]

Timp, h	Activitatea normată, [—]
2	0,86
3	0,79
4	0,69
5	0,58
6	0,47
7	0,35
8	0,24
9	0,15
10	0,10
11	0,065
12	0,034
13	0,0163
14	0,0068
15	0,0013

În figura 2, se prezintă o comparație între datele experimentale din literatură [11] și valorile calculate cu ecuația (B). Abaterea medie este de +1,16%, iar abaterea standard de 0,76%. Modelul propus, de tip logistic, din ecuația (8) descrie mai bine și pe întreg intervalul de timp fenomenul de dezactivare decît cele utilizate anterior [11, 12].

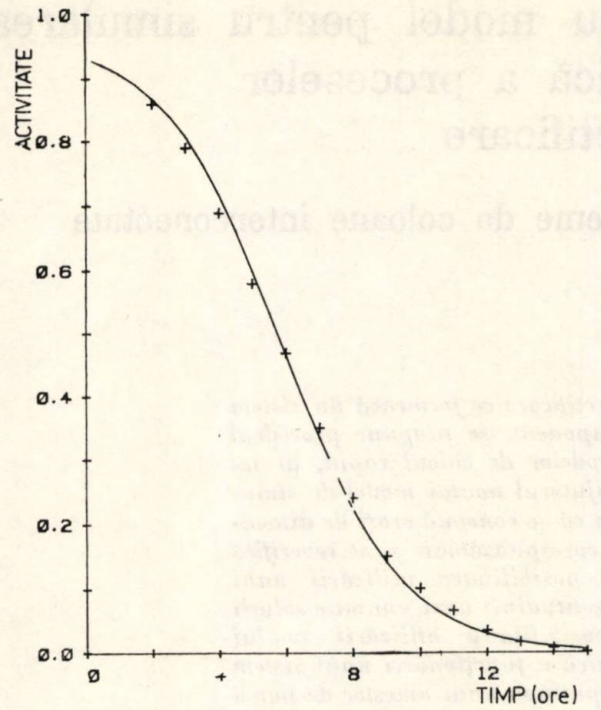


Fig. 2. Comparație între datele experimentale din literatură [11] reprezentate cu „+" și valorile calculate cu ecuația (8).

B. *Dezactivarea unui catalizator zeolitic* în reacția de conversie a metanolului. Pornind de la datele experimentale [13] privind evoluția activității normate a catalizatorului în condiții de lucru precizate, prezentate în tabelul 2, s-a dedus relația:

$$a(t) = \frac{7287{,}63 - e^{-0{,}35635\,t}}{1 + 7288{,}63 \cdot e^{-0{,}35635\,t}} \qquad (9)$$

Tabelul 2

ACTIVITATEA NORMATĂ A CATALIZATORULUI ÎN REACȚIA DE CONVERSIE A METANOLULUI [13]

Timp, h	Activitatea normată, [—]
1	0,9965
3	0,9952
4	0,9949
6	0,9951
7	0,9945
8	0,9935
10	0,9957
13	0,9909
14	0,9899
16	0,9522
17	0,9440

Este de notat că în acest caz activitatea normată se referă la conversia globală, fără a lua în considerare evoluția selectivității catalizatorului. În figura 3, se prezintă comparația între valorile experimentale ale activității catalizatorului și cele calculate cu ecuația (9). Abaterea medie este de +0,43%, iar abaterea standard 0,26%, ceea ce denotă o concordanță foarte bună a modelului propus cu fenomenul real.

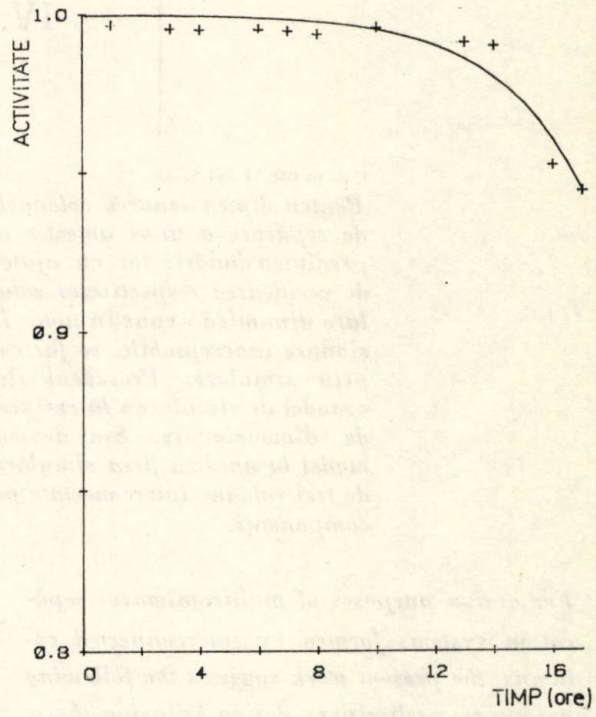


Fig. 3. Comparație între datele experimentale din literatură [13], reprezentate cu „+" și valorile calculate cu ecuația (9).

CONCLUZII

Dezactivarea catalizatorilor prin cocsare prezintă o evoluție de tip logistic. Dintre modelele creșterii de tip logistic, s-a reținut un model Pyatt modificat.

Cercetarea a dus la o ecuație cu doi parametri care descrie evoluția activității catalizatorului în urma depunerii de cocs, în condiții precizate, în funcție de timp.

Verificarea modelului cu două seturi de date experimentale privind reacția de metanare și cea de conversie a metanolului a dus la abateri medii de circa 1% și abateri standard sub 1% ale valorilor calculate față de cele experimentale.

Bibliografie

1. VOORHIES, A., Ind. Eng. Chem., **37**, 1945, p. 318.
2. APPLEBY, W. G., GIBBSON, J. W. și GOOD., G.M., Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Devpt., **1**, 1962, p. 102.
3. BUTT, J. B., Adv. Chem. Ser., **109**, 1972, p. 259.
4. BUTT, J. B., A.C.S. Symp. Ser., **72**, 1978, p. 288.
5. DUMEZ, J. F. și FROMENT, G. F., Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Devpt., **15**, nr. 2, 1976, p. 291.
6. FROMENT, G. F. și BISCHOFF, K. G., „Chemical Reactor. Analysis and Design", J. Wiley & Sons, New York, 1979, p. 271.
7. FROMENT, G. F., „Catalyst Deactivation-Proceedings of the International Symposium", Elsevier, Amsterdam, 1980, p. 1.
8. LEWANDOWSKI, R., „Systeme der langfristigen Prognose", Ed. MBP, Dortmund, 1970.
9. *.*.*., „Curs de prognoză", Universitatea București, 1975.
10. RADU, C., „Optimizarea reactoarelor catalitice", referat I.P.B., 1975.
11. MOELLER, A. D. și BARTOLOMEW, C. H., „Am. Chem. Soc. Div. Fuel-Chem. Prepr.", **25**, 1980, p. 70.
12. WILLEY, R. J. și KITTREL, J. R., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. **23**, 1984, p. 206.
13. POP, G., Microsimpozion ICECHIM, 1986.

Intrat în redacție: 2.XII.1986

ALEXANDRU WOINAROSCHY

Un nou model pentru simularea dinamică a proceselor de rectificare

IV. Sisteme de coloane interconectate

C.Z: 66.048.37:681.5.015

Pentru dimensionarea coloanelor de rectificare ce formează un sistem de separare a unui amestec multicomponent, se propune procedeul predimensionării lor cu ajutorul metodelor de calcul rapid, urmat de verificarea respectivelor soluții cu ajutorul noului model de simulare dinamică expus în nota I. În caz că se constată erori de dimensionare inacceptabile, se fac corecțiile corespunzătoare și se reverifică prin simulare. Procedeul ilustrează posibilitatea utilizării unui « model de simulare» la verificarea corectitudinii unei anumite soluții de dimensionare. S-a demonstrat posibilitatea utilizării noului model la analiza prin simulare dinamică a funcționării unui sistem de trei coloane interconectate pentru separarea unui amestec de patru componenți.

For design purposes of multicomponent separation systems formed by interconnected columns, the present work suggests the following procedure: preliminary design by using shortcut methods with subsequent checking by simulation using the new dynamic model presented in note I. If the simulation points out unacceptable errors in the preliminary design, corrections can be made, followed by a new simulation test. The submitted procedure demonstrates the possibility of using a simulation model to check the validity of a certain design solution. Due to the dynamic character of the model, the simulation also provides supplementary information, as transient regime duration, fluctuation etc. The ability of the new model to simulate the dynamic behaviour of systems formed by several columns is illustrated by an application to a three columns—four components system.

Для расчета ректификационных колонн, составляющих систему разделения многокомпонентной смеси в работе предлагается способ предрасчета с помощью методов быстрого вычисления, а затем проверка найденных решений с помощью новой модели динамического симулирования, описанной в Сообщении 1. Если констатируются недопустимые ошибки расчета делаются соответствующие корректировки и проверяется симулированием. Данный способ иллюстрирует возможность использования « модели симулирования » для проверки правильности определенного решения расчета. Благодаря характеру динамической модели получается также ряд добавочных информаций, как например, продолжительность переходных режимов во взаимосвязи с данным расчетом. Далее была продемонстрирована возможность применения новой модели для анализа динамическим симулированием работы системы из трех взаимосвязанных колонн для разделения четырехкомпонентной смеси. Правильность полученных результатов подтверждает, что и в случае расширенных систем предложенная нами оригинальная модель сохраняет свою применимость.

În cadrul articolului se prezintă modul în care noul model propus pentru simularea dinamică a proceselor de rectificare [1] poate fi folosit atît în scopul dimensionării tehnologice, cît și pentru analiza regimurilor nestaționare în cazul deosebit de complex al sistemelor de coloane interconectate.

Dr. ing. ALEXANDRU WOINAROSCHY, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Dimensionarea tehnologică a coloanelor din sistem

Separarea completă a unui amestec de m componenți pe baza diferenței lor de volatilitate implică $m - 1$ etape de separare. În cele ce urmează se consideră cazul uzual în care fiecare etapă de separare are loc în cîte o coloană cu o singură alimentare și doi efluenți, respectiv de vîrf și blaz. Stabilirea secvenței optime de separări este o problemă de sinteză de sistem care nu va fi discutată în cadrul

acestei lucrări; în consecinţă, se va pleca de la o anumită secvenţă de separări prestabilită.

Dimensionarea tehnologică a fiecărei coloane de rectificare componentă a sistemului implică determinarea numărului de talere, a diametrului coloanei, precum şi stabilirea unor caracteristici proprii tipului de taler propus.

Stabilirea diametrului coloanei, a tipului şi caracteristicilor constructive ale talerului sînt, de regulă, probleme de hidrodinamică ce preced stabilirea numărului de talere şi care nu comportă discuţii în cadrul acestui context. Determinarea numărului de talere constituie problema esenţială pentru calculul coloanelor de rectificare a amestecurilor multicomponente. Aceasta se rezolvă uzual prin raportarea numărului de talere teoretice la o valoare a eficienţei medii a talerului, estimată prin relaţii de calcul sau stabilită experimental. Stabilirea numărului de talere teoretice se poate face fie pe baza metodelor rapide, simplificate, ca: Gilliland, Fenske-Underwood-Erbarr-Maddox, Smith-Brinkley, sau exacte, ca: Lewis-Matheson, Thiele-Geddes, Bonner, Amundson-Pontien [2].

În principiu, deşi rar utilizată datorită volumului mare de calcul, este posibilă şi în cazul amestecurilor multicomponente determinarea numărului de talere reale pe baza cineticii transferului de masă.

Metodele exacte implică, de asemenea, un volum apreciabil de calcul, datorat în special iteraţiilor impuse de stabilirea concordanţei dintre compoziţia lichidului şi temperatura sa pentru fiecare taler. În plus, rezultatele obţinute pe baza metodelor exacte sînt dependente de corectitudinea valorii eficienţei medii a talerului. Deoarece, în raport cu metodele exacte, metodele rapide dau erori mici (de exemplu 7% metoda Gilliland sau sub 5% metoda Fenske-Underwood-Erbarr-Maddox), iar estimarea sau determinarea eficienţei medii nu este posibilă, de regulă, cu o precizie mai mare, este explicabilă utilizarea frecventă a metodelor rapide.

În cele ce urmează se propune o nouă procedură de calcul al coloanelor de rectificare, şi anume predimensionarea cu ajutorul metodelor rapide, urmată de verificarea respectivei soluţii cu ajutorul modelului dinamic expus anterior [1]; integrarea ecuaţiilor modelului dinamic conduce la obţinerea valorilor finale staţionare ale parametrilor cu un efort de calcul mai redus, cel mult egal cu al metodelor exacte menţionate. Datorită caracterului de model dinamic se obţin şi o serie de informaţii suplimentare, ca, de exemplu, durata regimurilor tranzitorii în corelare cu respectiva dimensionare. În caz că valorile finale de regim staţionar ale parametrilor nu corespund cu cele date pentru dimensionare, rezultă că procedura de calcul rapid a introdus erori şi, în consecinţă, se fac corecţiile corespunzătoare, urmate de reverificarea prin simulare: de exemplu, dacă nu se atinge gradul de separare pentru un anumit component, se majorează corespunzător numărul de talere sau raportul de reflux. În general, este de aşteptat ca în maximum 2—3 iteraţii implicînd dimensionări şi simulări succesive să se obţină soluţia corectă urmărită.

Procedura expusă ilustrează posibilitatea utilizării unui aşa-numit „model de simulare" la verificarea corectitudinii unei anumite soluţii de dimensionare.

Aplicaţie numerică

Procedura propusă este exemplificată după cum urmează: s-a propus separarea prin rectificare a unui amestec de patru componente [benzen(1)—toluen (2)-etilbenzen(3)-*o*-xilen(4)] în următoarele condiţii:

— debitul amestecului originar: 0,01 kmoli/s;

— concentraţiile celor patru componente în amestecul originar:

$$x_{1F} = x_{2F} = x_{3F} = x_{4F} = 0{,}25;$$

— presiunile în blazurile coloanelor de separare sînt egale cu presiunea atmosferică;

— concentraţiile finale impuse:

$$x_1 \geq 0{,}9;\ x_2 \geq 0{,}85 \text{ şi } x_4 \geq 0{,}9;$$

— se propune următoarea secvenţă a separărilor:

$$(1, 2, 3, 4) \rightarrow (1,2)/(3,4) \begin{matrix} \nearrow (1)/(2) \\ \searrow (3)/(4) \end{matrix}$$

găsită ca fiind optimă într-un caz ca cel expus, în care în amestecul originar componenţii sînt în proporţii echimolare [3, 4].

În scopul reducerii dimensionalităţii problemei, respectiv a numărului corespunzător de talere, în cazul fracţionării amestecului componenţilor (3) şi (4), aşa cum se observă şi din datele menţionate, s-a urmărit doar puritatea componentului greu.

Rezultatele dimensionării cu ajutorul metodelor rapide a celor trei coloane din sistem sînt expuse în tabelul 1. Coloana de rectificare *1* corespunde separării amestecului originar, componenţii-cheie fiind (2) şi, respectiv, (3); în coloana de rectificare *2* se fracţionează în continuare distilatul ce vine de la coloana *1*, în timp ce coloana numerotată cu *3* fracţionează reziduul coloanei *1*.

Alimentările coloanelor se consideră că se fac cu lichid saturat la temperatura de fierbere. Debitul şi compoziţia alimentării coloanei *1* corespund datelor propuse. Pentru compoziţia şi debitele alimentărilor coloanelor *2* şi *3* cu efluenţii corespunzători ai coloanei *1* s-au folosit valorile obţinute după verificarea prin simulare a acesteia.

Dimensionarea cu ajutorul metodelor rapide a fiecăreia din cele trei coloane s-a făcut prin următoarea secvenţă de calcule:

S-au stabilit compoziţiile din vîrful şi blazul coloanelor, concentraţiile componenţilor-cheie fiind impuse ca date, în timp ce pentru ceilalţi componenţi s-au estimat respectivele valori prin proporţionalitate cu volatilităţile lor relative [5].

În continuare, s-au stabilit temperaturile corespunzătoare din vîrful şi blazul coloanelor în modul uzual, din egalitatea sumei produselor dintre respectivele fracţii molare şi presiunile de vapori ale componenţilor cu valoarea presiunii totale (presiunile de vapori fiind exprimate în funcţie de temperatură prin relaţia Antoine).

Tabelul 1

Parametru	Coloana *1*	Coloana *2*	Coloana *3*
Temperatura distilatului, °C	91,5	80	134
Temperatura reziduului, °C	138,2	112,8	143
Temperatura medie, °C	114,85	96,4	138,5
Volatilitatea relativă medie pentru componenţii-cheie	2,077	2,47	1,245
Numărul minim de talere teoretice	5	7,04	11,28
Raportul minim de reflux	1,285	0,868	0,566
Raportul de reflux	8,2	11	12,5
Numărul de talere teoretice	5,79	7,57	11,78
Eficienţa medie a talerelor	0,7	0,69	0,655
Numărul de talere reale	8	11	18
Talerul de alimentare	5	6	2
Viteza fictivă a vaporilor, m/s	0,76	0,76	0,76
Debitul volumetric mediu al vaporilor, m^3/s	1,463	1,018	1,954
Diametrul interior al coloanei, m	1,6	1,7	1,8
Lungimea deversoarelor, m	0,96	1,02	1,08
Înălţimea pragului deversor, m	0,02	0,02	0,02
Suprafaţa efectivă a talerului, m^2	1,801	2,033	2,279
Suprafaţa totală ocupată de orificii, m^2	0,180	0,203	0,228
Volumul blazului-ocupat efectiv de lichid, m^3	0,150	0,150	0,150
Fluxul termic de încălzire a blazului, kW	1516,62	1018,26	1993,91

Calculul numărului total de talere teoretice s-a făcut cu ajutorul metodei Gilliland, pentru care numărul minim de talere teoretice s-a calculat cu relaţia lui Fenske, refluxul minim cu relaţia lui Colburn, iar valoarea raportului de reflux a fost atribuită. Valoarea optimă a raportului de reflux poate fi estimată cu uşurinţă cu ajutorul uneia din relaţiile deduse în acest scop [6], care ar conduce la dimensionări optime ale coloanelor. Avîndu-se în vedere, însă, caracterul exemplificativ al aplicaţiei, s-au impus valori mult mai mari ale rapoartelor de reflux, care să conducă la mai puţine talere pentru fiecare coloană şi, în acest fel, să se reducă numărul total de ecuaţii diferenţiale şi, corespunzător, efortul de calcul la simularea dinamică a întregului sistem, care va fi abordată în secţiunea următoare.

Numărul de talere reale ale fiecărei coloane s-a obţinut prin raportarea numărului de talere teoretice la eficienţa medie a talerului, estimată cu ajutorul relaţiei lui Chu [2].

Poziţia talerului de alimentare s-a stabilit din expresia analitică corespunzătoare condiţiei localizării acestuia la intersecţia dreptelor de operare pentru componenţii-cheie [2].

Diametrele coloanelor s-au obţinut corespunzător ariilor secţiunilor libere transversale, calculate prin raportarea debitelor volumetrice de vapori la vitezele fictive ale acestora, estimate în funcţie de presiunile medii din coloane cu relaţia propusă de Heaven [7].

S-a ales tipul de talere-sită cu deversor-placă. Lungimile deversoarelor s-au considerat ca fiind de 60% din diametrele coloanelor, înălţimile pragurilor deversoare fiind propuse constructiv. Suprafaţa efectivă a talerelor s-a obţinut prin scăderea din aria secţiunilor libere transversale a coloanelor a suprafeţelor corespunzătoare deversoarelor; suprafeţele totale ocupate de orificii s-au calculat ca fracţii (stabilite în funcţie de aşezarea şi diametrele propuse orificiilor) din suprafeţele efective ale talerelor.

Volumele blazurilor (ocupate efectiv de lichid) s-au propus constructiv, iar fluxurile de încălzire ale blazurilor s-au determinat cu ajutorul ecuaţiilor de bilanţ termic global pe fiecare coloană [2, 3].

Verificarea acestor dimensionări bazate pe metode rapide s-a făcut cu ajutorul modelului de simulare dinamică propus astfel: s-a simulat intrarea independentă în regim staţionar a celor trei coloane avînd parametrii constructivi şi funcţionali corespunzători tabelului 1. În continuare, s-au confruntat debitele şi concentraţiile efluenţilor coloanelor la regim staţionar obţinute prin simulare cu valorile care au stat la baza calculului de dimensionare (tabelul 2).

Din analiza valorilor expuse în tabelul 2 rezultă că dimensionarea celor trei coloane prin metode rapide este în cazul de faţă satisfăcătoare; separările realizate sînt apropiate de cele care au stat la baza dimensionărilor făcute. Se îndeplinesc, de asemenea,

Tabelul 2

Mărimea fizică	Coloana *1*		Coloana *2*		Coloana *3*	
	dimensionare	simulare	dimensionare	simulare	dimensionare	simulare
Debit de distilat, kmol/s	$5 \cdot 10^{-3}$	$5{,}03 \cdot 10^{-3}$	$2{,}725 \cdot 10^{-3}$	$2{,}742 \cdot 10^{-3}$	$4{,}118 \cdot 10^{-3}$	$4{,}142 \cdot 10^{-3}$
Compoziţie distilat:						
x_{1D}	0,50	0,4968	0,900	0,9073	0	0,0006
x_{2D}	0,45	0,4386	0,095	0,0925	0,0738	0,0739
x_{3D}	0,05	0,0487	0,005	0,0002	0,5262	0,5326
x_{4D}	0	0,0159	0	0	0,4	0,3929
Debit de reziduu, kmol/s	$5 \cdot 10^{-3}$	$4{,}97 \cdot 10^{-3}$	$2{,}275 \cdot 10^{-3}$	$2{,}261 \cdot 10^{-3}$	$0{,}854 \cdot 10^{-3}$	$0{,}858 \cdot 10^{-3}$
Compoziţie reziduu:						
x_{1W}	0	0,0005	0,0138	0,0049	0	0
x_{2W}	0,05	0,0612	0,8500	0,8525	0	0
x_{3W}	0,45	0,4523	0,1010	0,1075	0,1	0,0672
x_{4W}	0,50	0,4860	0,0352	0,0351	0,9	0,9328

condiţiile impuse prin datele problemei asupra valorilor concentraţiilor finale.

Simularea dinamică a celor trei coloane s-a făcut pentru perioada de pornire, stările iniţiale şi finale fiind identice cu cele considerate în lucrările anterioare [1, 8, 9]. Astfel, starea iniţială corespunde momentului pornirii procesului de rectificare cu talerele încărcate cu lichid avînd temperatura de fierbere şi compoziţia alimentării, iar starea finală, momentului în care valoarea medie a derivatelor temperaturii este mai mică decît $3{,}9 \cdot 10^{-5}$°C/s [9].

Simulările efectuate au permis o verificare suplimentară a posibilităţilor de estimare a duratei regimului tranzitoriu de pornire deduse în lucrarea [9]. Astfel, pentru coloana *1*, valoarea estimată a duratei necesare pentru atingerea regimului staţionar este de 44,59 min, iar valoarea stabilită în urma simulării este de 50,25 min, eroarea relativă a estimării fiind de −11,25%. Pentru coloana *2*, concordanţa între respectivele valori este mai bună: durata estimată 146,61 min, durata exactă 143,90 min, eroarea relativă 1,88%. Pentru coloana *3*, confruntarea nu a fost posibilă, întrucît execuţia programului de simulare dinamică a fost oprită înaintea atingerii condiţiilor anterior definite de staţionaritate (la valoarea medie a derivatelor temperaturii de $1{,}67 \cdot 10^{-4}$°C/s), din cauza duratei excesive de calcul, datorate şi vitezei relativ reduse a calculatorului utilizat.

De remarcat faptul că relaţiile de estimare a duratei regimului tranzitoriu de pornire s-au aplicat în cazul de faţă la o situaţie diferită de cea din cadrul experimentului factorial simulat, pe baza căruia au fost construite, deosebirile cele mai importante constînd în numărul de componenţi ai amestecului fracţionat, concentraţiile lor în alimentare, rapoartele de reflux. Rezultatele obţinute vin în sprijinul ipotezelor anterior făcute, că aceste mărimi nu influenţează durata respectivelor regimuri tranzitorii.

Simularea dinamică a sistemelor de coloane interconectate

În cele ce urmează se prezintă posibilitatea extinderii noului model propus pentru simularea dinamică a proceselor de rectificare la un sistem de coloane interconectate.

În acest scop s-a introdus un semnal-treaptă pe debitul de alimentare al primei coloane din secvenţa de separări şi s-a studiat răspunsul dinamic al întregului sistem. Aplicaţia s-a făcut pentru sistemul dimensionat exemplificativ anterior, reprezentat schematizat în figura 1.

Înaintea introducerii semnalului se consideră sistemul funcţionînd în condiţiile staţionare stabilite anterior. Semnalul introdus corespunde majorării debitului de alimentare a coloanei *1* cu 20%, respectiv de la valoarea de 0,01 la 0,012 kmoli/s, toate celelalte condiţii de operare menţinîndu-se nemodificate.

Simularea respectivului răspuns a necesitat integrarea unui sistem de 197 de ecuaţii diferenţiale: cîte 5 ecuaţii (3 de bilanţ parţial de materiale, una

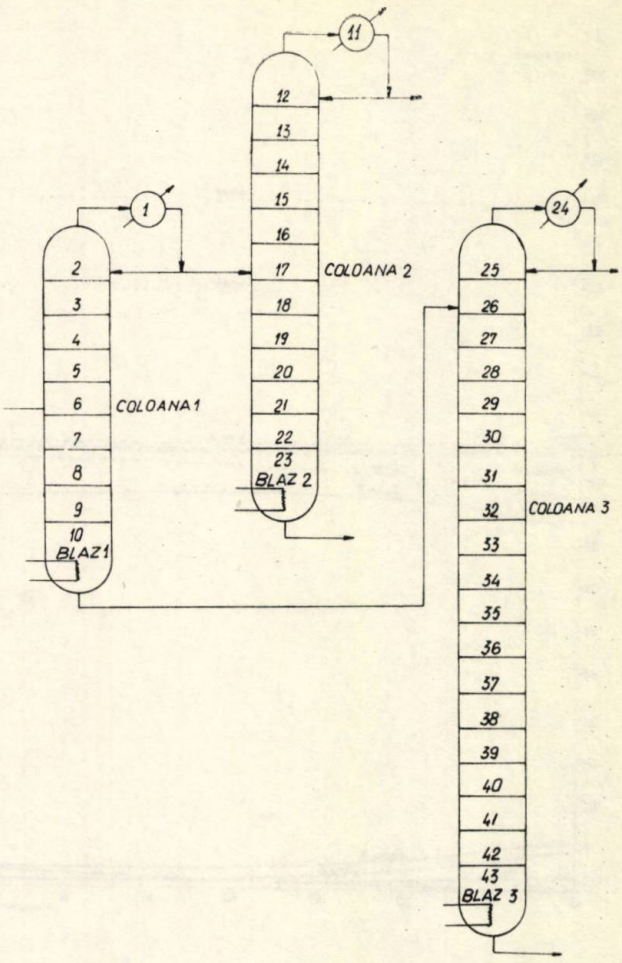


Fig. 1. Sistemul de trei coloane interconectate simulat dinamic.

de bilanţ global de materiale şi una pentru calculul temperaturii) pentru fiecare din totalul celor 37 de talere componente ale coloanelor şi cîte 4 ecuaţii (3 de bilanţ parţial şi una pentru calculul temperaturii, bilanţul global rezultînd prin impunerea condiţiei de volum constant) pentru cele 3 blazuri. Complexitatea şi volumul calculelor este sugestiv ilustrat numai dacă se arată că în fiecare moment al integrării numerice a fost necesară evaluarea $37 \cdot 4 \cdot 2 = 296$ coeficienţi parţiali de transfer de masă, fiecare din aceştia implicînd calculul a cîte 6 valori distincte pentru coeficienţii de difuziune în fază gazoasă şi cîte 12 valori pentru cei în fază lichidă, precum şi evaluarea diferitelor proprietăţi fizice pentru fiecare fază (viscozitate, densitate etc.).

Simularea nu a ţinut cont de întîrzierile pe care le introduc conexiunile dintre coloane, al căror efect va consta în translaţia corespunzătoare a curbelor de răspuns pentru coloanele de rectificare *2* şi *3*.

În figurile 2 şi 3 sînt reprezentate răspunsurile în concentraţiile efluenţilor celor trei coloane.

Conform modificării bilanţului termic al coloanei *1*, prin creşterea debitului de alimentare se majorează concentraţia componentului *1* în distilat în detrimentul celorlalţi componenţi [8]. Pentru reziduul acestei coloane se constată, de asemenea, creşterea

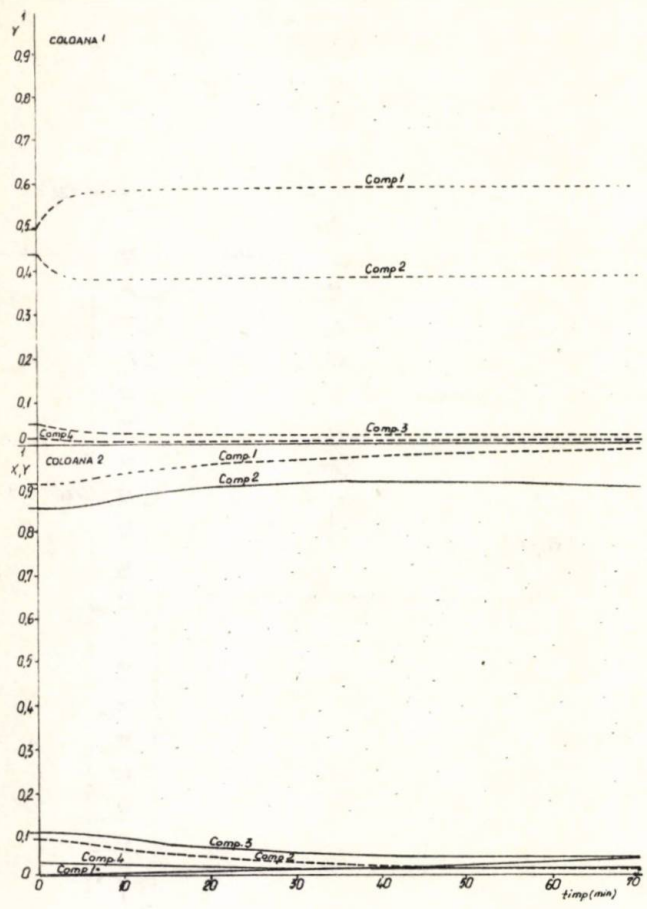


Fig. 2. Răspunsul dinamic al coloanelor 1 şi 2 la creşterea cu 10% a debitului de alimentare a sistemului: — — — — concentraţii în distilat; ——— concentraţii în reziduu.

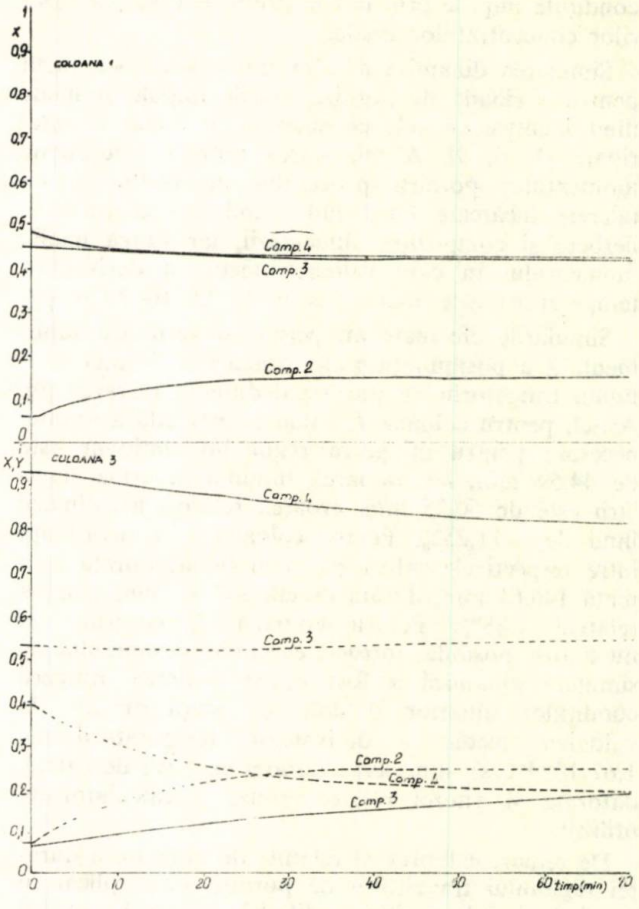


Fig. 3. Răspunsul dinamic al coloanelor 1 şi 3 la creşterea cu 10% a debitului de alimentare a sistemului: — — — — — — concentraţii în distilat; ——— concentraţii în reziduu.

concentraţiei componentului cel mai volatil, respectiv componentul 2 (componentul 1 fiind prezent într-o proporţie nesemnificativă), şi scăderea corespunzătoare a concentraţiei celorlalţi componenţi din amestec. În consecinţă, coloanele *2* şi *3* sînt alimentate cu amestecuri îmbogăţite în componenţii mai volatili. Debitele de alimentare ale acestor coloane sînt, de asemenea, mai ridicate prin majorarea celui corespunzător coloanei *1*. Ca urmare, la coloana *2* se realizează o separare mai bună a componenţilor-cheie (1/2), conform creşterii concentraţiei componentului 1 în distilat şi a componentului 2 în reziduu. În schimb, coloana *3* nu mai realizează concentraţia propusă în blaz ($x_4 > 0{,}9$), întrucît aici creşte concentraţia componentului mai volatil 3 în detrimentul componentului 4, ceilalţi doi componenţi nefiind prezenţi în respectivul reziduu.

Corectitudinea răspunsului dinamic obţinut dovedeşte că şi în cazul sistemelor de coloane interconectate modelul original propus pentru simularea dinamică a proceselor de rectificare îşi menţine consistenţa.

Concluzii

În lucrare s-a demonstrat posibilitatea folosirii noului model de simulare dinamică la verificarea dimensionării prin metode de calcul rapid a coloanelor de rectificare, precum şi la analiza în regim dinamic a unui sistem de coloane interconectate.

Acest mod de tratare permite atît o proiectare, cît şi o exploatare corectă a instalaţiilor industriale de fracţionare prin rectificarea amestecurilor multicomponente, cu consecinţe economice favorabile.

Bibliografie

1. WOINAROSCHY, A., Rev. Chim. (Bucureşti)., 37, nr. 8, 1986, p. 697.
2. FLOAREA, O. şi DIMA, R., „Procese de transfer de masă şi utilaje specifice", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1984.
3. WOINAROSCHY, A., Teză de doctorat, Institutul Politehnic—Bucureşti, 1985.
4. WOINAROSCHY, A., Rev. Chim. (în curs de apariţie).
5. IONESCU-BĂLCEŞTI, M., I., Teză de doctorat, Institutul Politehnic—Bucureşti, 1972.
6. WOINAROSCHY, A., Rev. Chim., (Bucureşti), 32, nr. 6, 1981, p. 541.
7. RATHORE, R., N., S., WORMER, V., K., A. şi POWERS, G., J.. A. I. Ch. E. J., 20, nr. 3, 1974, p. 491.
8. WOINAROSCHY, A., Rev. Chim. (Bucureşti), 37, nr. 10, 1986, p. 879.
9. WOINAROSCHY, A., Rev. Chim., (Bucureşti), 38, nr. 2, 1987, p. 140.

Intrat în redacţie: 14.III.1986

LADISLAU KÉKEDY
DUMITRU DUMITRESCU

Recunoaşterea formelor, o metodă modernă de interpretare a datelor analitice

I. Principii generale

C.Z.: 543.01

Se prezintă principiile generale ale metodei de recunoaştere a formelor, precum şi utilizările ei la interpretarea datelor analitice. Se indică literatura monografică de bază.

The paper presents the main principles of the pattern recognition method and its application to the interpretation of the analytical chemical data. The basic literature is specified.

В работе излагаются общие принципы метода распознавания образов, а также его применение для интерпретации аналитических данных. Приводится основная библиография.

Cerinţa de a corela ritmul controlului analitic cu ritmul crescut al proceselor de producţie a dus la elaborarea de metodologii analitice foarte rapide (de exemplu, analiza prin injecţie în flux, Flow Injection Analysis, FIA [1, 2]), respectiv, la utilizarea de aparatură automatizată, robotizată, capabilă să furnizeze într-un timp scurt un număr mare de date (informaţii) analitice. Concomitent cu numărul extrem de mare de date astfel obţinute, apare şi necesitatea prelucrării adecvate a acestora, în primul rînd a grupării, şi extragerea informaţiilor celor mai semnificative care pot servi drept punct de plecare la luarea de decizii. În acest scop, azi se utilizează cu precădere un grup de metode matematice de natură statistică cunoscută sub denumirea comună de *recunoaşterea formelor* (pattern recognition).

Metoda şi denumirea se bazează pe abilitatea omului de a interpreta date experimentale, de a recunoaşte legităţi, relaţii, examinînd vizual forma, imaginea unor reprezentări adecvate, respectiv, de a sesiza uşor diferenţe în asemenea reprezentări. Scopul nemijlocit este clasificarea obiectelor (materiale, date experimentale etc.) în categorii, clase sau grupuri, stabilirea numărului de clase într-o mulţime de obiecte, afectarea unui obiect la una (cazul clasic) sau la mai multe (cazul apartenenţei graduale sau fuzzy) din clasele obţinute. În chimia analitică, obiectele de clasificat sînt materialele de analizat, reprezentate prin probele de laborator. Prin operaţia de clasificare, o mulţime relativ mare de date se transformă într-o mulţime mai mică, realizîndu-se astfel o comprimare a informaţiei. Recunoaşterea formelor permite evaluarea unor proprietăţi ale substanţelor care nu pot fi măsurate direct dar care sînt în legătură directă cu proprietăţi măsurabile. Clasificarea obiectelor se face pe baza acestor proprietăţi nemăsurabile sau greu de evaluat cantitativ, obţinute prin prelucrarea corespunzătoare a datelor experimentale. De obicei, se încearcă utilizarea datelor cantitative a mai multor proprietăţi (de exemplu componenţi) pînă cînd se identifică acele date care permit o clasificare mai netă. În acest articol, se vor prezenta doar cîteva aspecte, principii generale, noţiuni de bază, mai ales că se operează cu termeni şi noţiuni cu care chimiştii sînt mai puţin familiarizaţi. În rest, se apelează la literatura monografică care este destul de bogată [3—23].

Se numeşte *formă* un obiect al universului exterior despre care sistemul de recunoaştere primeşte anumite informaţii, drept rezultat al caracterizării cantitative a obiectului. De regulă, informaţiile se obţin prin măsurători, ele pot fi însă şi rezultatul unor procese mintale. Termenul de formă este utilizat în sens larg, drept echivalent pentru englezescul „pattern", care mai înseamnă model, şablon, imagine, schemă, tipar, textură. Din datele de caracterizare cantitativă (spectru, compoziţie, cromatogramă, constante fizico-chimice, etc.) fiecărui obiect i se atribuie un vector, denumit *vector-formă*, care se reprezintă într-un spaţiu multidimensional, formînd *spaţiul formelor* (măsurătorilor). Se defineşte şi se cuantifică conceptul de *distanţă* în acest spaţiu. Metodele de recunoaştere a formelor, respectiv, de clasificare presupun că obiectele puţin distanţate în spaţiul formelor aparţin aceleiaşi clase, respectiv invers, punctele obiectelor care nu aparţin aceleiaşi clase sînt distanţate. Baza clasificării în fond este calcularea unor asemenea distanţe. În acest scop, se defineşte o funcţie de distanţă $d(x, y)$ în spaţiul formelor, ca măsură a distanţei între punctele x şi y. Se cunosc mai multe funcţii de distanţă (Mahalonobis, Hamming). Cel mai des se calculează distanţa euclidiană:

Prof. dr. chim. LADISLAU KÉKEDY Universitatea din Cluj — Napoca. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Mat. DUMITRU DUMITRESCU Universitatea din Cluj-Napoca. Facultatea de Matematică.

$$d(x, y) = \left[\sum_i (x_i - y_i)^2\right]^{1/2} \quad (1)$$

Procesul de recunoaştere a formelor începe, de obicei, cu o *pretratare* a datelor: eliminarea zgomotelor, a informaţiei redundante. Ca rezultat, se selectează anumite proprietăţi importante, denumite *caracteristici* (features), care asigură o descriere efectivă, eficientă a formelor. În cursul *selectării caracteristicilor* se caută metode de transformare, care transformă spaţiul măsurătorilor în spaţiu cu dimensiuni mai reduse, dar care îşi păstrează fidel structura datelor iniţiale. Metoda utilizată la selectarea (extragerea) caracteristicilor depinde de clasificarea pe care o dorim să o facem, scopul fiind realizarea unei clasificări cît mai corecte. Ca atare, metodele de selectare a caracteristicilor nu pot fi generalizate, ele depind de problema concretă. Sînt cunoscute şi unele metode generale, cum ar fi: analiza factorială, dezvoltarea în serie după Karhunen-Loewe, Gram-Schmidt, transformarea Fourier, Hadamard etc. În chimia analitică, cel mai des se utilizează aşa-numitele tabele de corecţie. După selectarea caracteristicilor, fiecărei forme îi va corespunde un *vector-caracteristică* într-un spaţiu a cărui dimensiune este egală cu numărul formelor selectate, denumit *spaţiul caracteristicilor*. Deoarece numărul caracteristicilor încă poate fi mare, ele se reduc la cea minimă necesară clasificării, obţinînd *spaţiul redus al caracteristicilor*, după care urmează clasificarea propriu-zisă.

Clasificarea se efectuează pe baza unei reguli de decizie, care se obţine prin anumite procedee, avînd denumirea comună de *instruire* (learning). Instruirea este procesul prin care parametrii clasificatorului sînt ajustaţi, ca răspuns la informaţia primită. Se cunosc două strategii de instruire: a) mai întîi se stabileşte regula de decizie, apoi, pe baza acesteia se trece la clasificarea obiectelor, şi b) instruirea şi clasificarea au loc simultan. Există un număr mare de metode de clasificare. Cele utilizate în chimia analitică se împart în două categorii: a) numărul grupurilor (claselor) este dat, fiind cunoscut dinainte un număr de obiecte din grupuri cunoscute. Denumirea comună a metodelor este *clasificare supervizată*, *instruire supervizată* sau *cu profesor* (supervized learning), existînd mai multe variante; b) în prealabil nu se cunoaşte numărul de grupuri sau de clase ale obiectelor. În acest caz, procedeul de clasificare se numeşte *instruire (clasificare) nesupervizată* (unsupervized learning), sau *fără profesor*. Denumirea comună a metodelor este *analiza clusterilor* (cluster analysis; cluster = aglomerat, grup, mulţime, grămadă). Recent, s-au elaborat metode după care iniţial se presupune că obiectul aparţine la mai multe clase (fuzzy clustering, mulţime fuzzy= mulţime nuanţată, cu apartenenţă divizată) [19, 24, 25]. Metodele implică un număr mare de calcule, care se efectuează cu calculatoare, existînd programe special elaborate. Din punctul de vedere al calculelor, această clasificare nu prezintă dificultăţi deosebite, ele apar însă la vizualizarea unor astfel de date multidimensionale, scopul fiind observarea nemijlocită a structurii obţinute. În acest scop, se reduce dimensionalitatea configuraţiei punctelor, păstrîndu-se pe cît posibil structura inerentă. Datele obţinute apoi sînt reprezentate bidimensional, fiind accesibile observaţiei directe. În acest scop, se utilizează mai multe metode, de exemplu, metoda NLM (Non-linear Mapping).

Clasificarea poate fi interpretată, deci, ca o împărţire a spaţiului C al caracteristicilor în regiuni, fiecare regiune fiind asociată cu o clasă de forme. Să presupunem că au fost selectate d caracteristici. Deoarece caracteristicile se exprimă prin numere reale, C va fi identificat cu un subspaţiu al spaţiului real d-dimensional R^d. Un clasificator poate fi o maşină (de exemplu un dispozitiv pentru recunoaşterea codurilor poştale), un program de calculator, un organism biologic, un sistem om-maşină etc. Clasele formate de vectorii-caracteristică se numesc *separabile*, dacă ele pot fi separate prin suprafeţe din R^d. Suprafeţele de separare se mai numesc şi *suprafeţe de decizie*. Clasificatorul ataşază fiecare vector-caracteristică la o *regiune de decizie* (R_i) corespunzînd unei clase. Un clasificator instruibil va tinde să facă numărul clasificărilor incorecte cît mai mic, sau zero. Acest lucru se realizează prin ajustarea mulţimii regulilor de decizie (instruire) ca răspuns la observaţiile asupra unei mulţimi de obiecte numită *mulţime de instruire*. După ce clasele şi suprafeţele de decizie sînt stabilite prin faza de instruire (clasificatorul este instruit), clasificatorului i se pot prezenta date ale căror clase nu se cunosc. Această fază în care obiecte noi sînt afectate uneia sau alteia din clasele stabilite, se numeşte *faza de lucru*. Uneori faza de instruire şi cea de lucru pot să coincidă sau să suprapună parţial. Este cazul instruirii nesupervizate. Suprafeţele de decizie sînt determinate cu ajutorul unor *funcţii discriminante*. Ele pot fi liniare sau neliniare, depinzînd de parametrii sistemului. Pentru interpretarea datelor analitice, a spectrelor, cel mai des se utilizează funcţii discriminante liniare, de exemplu, metoda NN (Nearest Neighbour; vecinul cel mai apropiat).

În ultimii 20—30 de ani, s-au elaborat diferite procedee pentru modelarea recunoaşterii formelor. În esenţă, ele pot fi grupate în 2 categorii: metode nestructurale şi metode structurale sau sintactice (lingvistice). Modelul prezentat mai înainte corespunde metodelor nestructurale de recunoaştere a formelor. În abordarea structurală (sintactică), o formă este reprezentată ca o propoziţie (un şir sau arbore) într-un limbaj specificat de o gramatică. Acest limbaj folosit pentru a descrie structura formelor se numeşte *limbajul de descriere a formelor*. Alfabetul terminal corespunde elementelor constitutive ale formelor (subforme sau primitive). Regulile ce guvernează compunerea formelor din primitive sînt specificate de gramatica limbajului de descriere a formelor. Analiza unei forme corespunde unei proceduri de analiză sintactică a propoziţiei ce descrie o formă dată. Prin analiza sintactică se determină dacă forma este sau nu corectă relativ la gramatica dată.

Se prezintă, în continuare, o metodă de clasificare bazată pe optimizarea unei funcţii obiectiv. Fie $X = \{x_1 \ldots x_p\}$ mulţimea de clasificat. Fiecare obiect al lui X este reprezentarea unei forme şi este speci-

ficat prin valorile a d caracteristici, proprietăţi sau măsurători; $x_{i,j} \in R$ desemnează valoarea caracteristicii j relativ la obiectul x_i. A clasifica obiectele din X înseamnă a determina o partiţie a lui X care să satisfacă anumite criterii. Amintim că o familie $A_1 \ldots, A_n$ de submulţimi ale lui X formează o *partiţie* a lui X dacă: a) Oricare submulţimi distincte sînt disjuncte, adică:

$$A_i \cap A_j = \varnothing, \ \forall\, i,j = 1, \ldots, n, \ i \neq j \tag{2}$$

b)

$$X = \bigcup_{i=1}^{n} A_i \tag{3}$$

Fiecare mulţime A_i va reprezenta o clasă de puncte ce se va numi nor sau cluster. O cale pentru a obţine o partiţie ce satisface ipoteza de compacticitate este introducerea unei măsuri de disimilaritate ce va servi la definirea unei *funcţii criteriu.* O măsură de *disimilaritate* peste X este o funcţie D de două variabile definită pe produsul cartezian XxX cu valori în R, satisfăcînd condiţiile:

a) $D(x, y) \geqslant 0$; $D(x, x) = 0 \ \forall\, x, y \in X$ (4)

b) $D(x, y) = D(y, x), \ \forall\, x, y \in X$ (5)

Cea mai uzuală măsură de disimilaritate este *distanţa.*

Pentru a construi o funcţie obiectiv, se admite că fiecare clasă A_i se poate reprezenta printr-un *prototip* L_i. Dacă clusterii au (aproximativ) simetrie sferică, prototipul poate fi centrul de greutate al clasei (vectorul medie a punctelor ce o alcătuiesc):

$$L_i = \frac{1}{p_i} \sum_{x \in A_i} x \tag{6}$$

unde p_i este numărul de puncte din clasa A_i. $D(x, L_i)$ măsoară gradul în care obiectul x diferă de prototipul L_i al clasei A_i. Măsura $I(A_i, L_i)$ a inadecvării reprezentării clasei A_i prin prototipul L_i se poate scrie:

$$I(A_i, L_i) = \sum_{x \in A_i} D(x, L_i) \tag{7}$$

Inadecvarea dintre partiţii $P = \{A_1, \ldots, A_n\}$ şi reprezentarea sa $L = \{L_i, \ldots, L_n\}$ se notează $J(P, L)$ şi este dată de:

$$J(P, L) = \sum_{i=1}^{x} I(A_i, L_i) = \sum_{i=1}^{x} \sum_{x \in A_i} D(x, L_i) \tag{8}$$

Problema de clasificare se reduce la determinarea partiţiei P şi reprezentării L care minimizează *funcţia criteriu J.* Deşi mulţimea partiţiilor lui X este finită, problema nu poate fi rezolvată prin considerarea tuturor partiţiilor, deoarece chiar pentru cazuri simple numărul acestora este foarte mare. De exemplu, pentru 100 de obiecte şi 5 clase, numărul partiţiilor distincte este de circa 10^{67}. Metodele iterative reprezintă cele mai frecvente metode de abordare a problemei de optim formulate. Ideea de bază este că se porneşte de la o partiţie iniţială, care poate fi arbitrară sau determinată într-un anumit fel. Punctele sînt transformate dintr-o clasă în alta, dacă o astfel de mutare ameliorează valoarea funcţiei criteriu. Optimumul este atins cînd nici o schimbare nu mai îmbunătăţeşte valoarea funcţiei criteriu. Procedurile iterative asigură atingerea unui *optim local.* Diferitele puncte de pornire vor conduce la soluţii diferite. Luînd ca şi disimilaritate pătratul distanţei, se obţine:

$$D(x, L_i) = d^2(x, L_i) \tag{9}$$

Funcţia criteriu se scrie:

$$J(P, L) = \sum_{i=1}^{n} \sum_{x \in A_i} d^2(x, L_i) \tag{10}$$

Se demonstrează că pentru o partiţie P fixată, minimul funcţiei $J(P,*)$ este realizat pentru:

$$L_i = \frac{1}{p_i} \sum_{x \in A_i} x. \tag{11}$$

L_i se zice şi centrul clasei A_i. Noua partiţie se determină afectînd fiecare punct x clasei de centrul căreia este mai apropiat. Acum se poate formula algoritmul de clasificare iterativă.

Algoritmul n-centri (Isodata)

P_1. Se alege o partiţie iniţială a lui X:

$$P^{\circ} = \{A_1, \ldots, A_n\}$$

P_2. Se calculează prototipurile claselor din această partiţie cu formula:

$$L_{i,j} = \frac{1}{p_i} \sum_{x \in A_i} x_j; \ j = 1, \ldots, p$$

$L_{i,j}$ este componenta j a vectorului prototip L_i.

P_3. Se calculează noua partiţie: $x_j \in A_i$ dacă şi numai dacă:

$$d^2(x_j, L_i) = \min \{d^2(x_j, L_k) \mid k = 1, \ldots, n\}$$

P_4. Dacă noua partiţie coincide cu precedenta, $STOP$, altfel se merge la P_2.

Recunoaşterea formelor ca metodă de interpretare a datelor în chimie a fost aplicată începînd cu anii '60, în primul rînd la determinarea structurii moleculare din spectrele de masă de slabă rezoluţie. A fost aplicată la rezolvarea problemelor de producţie: discriminarea între produsul cu calităţi acceptabile, respectiv, inacceptabile pe baza compoziţiei şi a proprietăţilor fizice şi chimice. S-a utilizat la elucidarea relaţiei structură—activitate biologică a unor molecule similare, pe baza datelor spectrale. Recent are utilizări, cu rezultate interesante, în domeniul protecţiei mediului şi mai ales în diagnosticul clinic automat. În viitor se va utiliza la compararea diferitelor metode de analiză în privinţa preciziei şi a acurateţei. În prezent, aplicaţiile se extind atît în ceea ce priveşte noi domenii, cît şi în privinţa metodelor de calcul din ce în ce mai sofisticate, întrucît recunoaşterea formelor va deveni un auxiliar important în luarea unor decizii.

Bibliografie

1. RUŽIČKA, J. şi HANSEN, E. H., ,,Flow Injection Analysis". Wiley, New York, 1981.
2. * * * ,,Flow Injection Analysis Bibliography". Firma Tecator AB, Höganäs, Suedia, 1985.
3. NILSSON, N. J, ,,Learning Machines". McGraw-Hill, New York, 1965.
4. FUKUNAGA, K., ,,Introduction to Statistical Pattern Recognition". Electrical Science Monograph. (ed. Brooker, H. G., De Classis, N.) Academic Press, New York, 1972.
5. MEISEL, W. S., ,,Computer-oriented Approaches to Pattern Recognition". Academic Press, New York, 1972.
6. PATRICK, E. A., "Fundamentals of Pattern Recognition". Prentice-Hall, Englewood-Cliffs, New York, 1972.
7. ANDREWS, H. C. ,,Mathematical Techniques in Pattern Recognition". Wiley-Interscience", New York, 1972.
8. ANDERBERG, M. R., ,,Cluster Analysis for Applications", Academic Press, New York, 1973.
9. KOWALSKI, B. R., ,,Pattern Recognition in Chemical Research", in: Computers in Chemical and Biochemical Research. 2 ed. Klopfenstein C. E., Wilkins, C. L., editors Academic Press, New York, 1974.
10. DUDA, R. O. şi HART, P. E. ,,Pattern Classification and Scene Analysis". Wiley-Interscience, New York, 1974.
11. JURS, R. C. şi ISENHOUR, T. C., ,,Chemical Application of Pattern Recognition". Wiley, New York, 1975.
12. ISENHOUR, T. C., KOWALSKI, B. R. şi JURS, R. C., CRC Critical Rev. Anal. Chem., 4, iul. 1974, .
13. HARTIGAN, J. A., "Clustering Algorithms.". Wiley, New York, 1975.
14. TON, J. T. ,,GONZALES, R. C., "Pattern Recognition Principles". Addison-Wesley, Reading, MA, 1979.
15. VARMUZA, K., "Pattern Recognition in Chemistry". Springer, Berlin, 1980.
16. KRYGER, L. Interpretation of Analytical Chemical Information by Pattern Recognition,. Talanta, 28, 1981, p. 871.
17. KATEMAN, G. şi PIJPERS, F. W., ,,Quality Control in Analytical Chemistry". Wiley, New York, 1981.
18. BEZDEK, J. C. ,,Pattern Recognition with Fuzzy Objective Function Algorithms". Plenum Press, New York, 1981.
19. KENDEL, A., ,,Fuzzy Techniques in Pattern Recognition". Wiley, New York, 1982.
20. FU, K.S. ,,Applications of Pattern Recognition". CRC Press Inc., Boca Raton, FL., 1982.
21. MASSART, D. L. şi KAUFMAN, L."The Interpretation of Analytical Chemistry Data by the Use of Cluster Analysis". Wiley, Chichester, 1983.
22. * * * "Pattern Recognition in Analytical Chemistry". in: ,Modern Trends in Analytical Chemistry, Part B. Proceedings of the Scientifical Symposium on ,,Pattern Recognition in Analytical Chemistry," Mátrafüred, 1982. Elsevier, Amsterdam, 1984.
23. SING-TZE BOW, "Pattern Recognition: Applications to Large Data-Set Problems". M. Dekker, New York, 1984.
24. DUMITRESCU, D. "Hierarchical Classification with Fuzzy Sets". Univ. of Cluj-Napoca, Fac. Math. Res. Seminaries, 4, 1984, p. 36.
25. DUMITRESCU, D., "Fuzzy Hierarchy in Pattern Recognition". Proc. of the Colloq. on Approx. and Optimiz. Cluj-Napoca, 1984, p. 76.

Intrat în redacţie: 21.1.1986

brevete

PROCEDEU DE SEPARARE A FIERULUI DIN SOLUŢII DE AZOTAT DE ALUMINIU

Brevet R.S.R. nr. 89441

Invenţia se referă la un procedeu de separare a fierului din soluţii de azotat de aluminiu, care se folosesc la prepararea de suporturi de alumină pentru diverse tipuri de catalizatori.

Conform procedeului descris, soluţiile de azotat de aluminiu de diferite concentraţii şi cu conţinut diferit de fier se supun tratării cu gibbsit, hidratat sau calcinat, între 300 şi 500°C, în raportul grame gibbsit/litri soluţie de azotat de 20—200 g/l, prin agitare la temperatura ambiantă, timp de 3—50 h, după care amestecul este filtrat pentru separarea soluţiei de azotat de aluminiu avînd un conţinut de fier redus.

Invenţia are avantajul folosirii unui procedeu simplu şi economic.

Dosar nr. 114319
Data înregistrării: 20.04.1984
Data publicării: 30.05.1986
Int. Cl.[3]: C01F7/66

holicitant: Institutul de Cercetări Inginerie Tehnologică şi Proiectare pentru Rafinării, Ploieşti
Titular: Întreprinderea Rafinăria ,,Vega", Ploieşti

PROCEDEU DE OBŢINERE A 2,4-DIMETOXI-5-CLOR. AMIDEI ACIDULUI BETA-OXINAFTOIC DE PURITATE AVANSATĂ

Brevet R.S.R. nr. 88699

Conform invenţiei, prin acest procedeu, acidul 2-hidroxi-3-naftoic se transformă în sarea sa de sodiu şi se tratează cu 2,4-dimetoxi-5-cloranilină, în mediu de toluen, în prezenţa PCl_3. La 1 mol sare de sodiu provenită direct din mediul de reacţie se adaugă 3 p. gr. alchilbetainâ, se introduce apoi amina respectivă şi se anhidrizează suplimentar, se realizează condensarea, după care se filtrează suspensia toluenică.

Prin aplicarea procedeului descris în invenţie se obţine avantajul unei purităţi avansate a produsului, ceea ce permite utilizarea sa ca pigment.

Dosar nr. 113560
Data înregistrării: 09.02.1984
Data publicării: 31.03.1986
Int. Cl.[3]: C07C63/42

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice-Centrul de Cercetări pentru Coloranţi, Bucureşti
Titular: Combinatul Chimic, Giurgiu

PROCEDEU DE OBŢINERE A HIDROXIDULUI DE ALUMINIU DE UZ COSMETIC

Brevet R.S.R. nr. 87986

Invenţia se referă la obţinerea unui hidroxid de aluminiu de uz cosmetic, avînd puritate avansată, structură cristalografică tip bayerit şi suprafaţă specifică în domeniul 70—90 m^2/g.

Conform procedeului se foloseşte ca materie primă hidroxid de aluminiu tehnic, avînd un conţinut de 35—37% în gr. aluminiu şi un conţinut sub 1% gr fier. Hidroxidul de aluminiu tehnic este trecut în aluminat de sodiu prin dizolvare alcalină într-o soluţie formată din 11 p. gr. hidroxid de sodiu tehnic şi 17 p. gr. apă, la temperatura de 90—100°C, sub agitare, timp de 4, 5 ore, după care în suspensie se adaugă 0,04 p. gr. cărbune activ cu agitare încă o oră la aceeaşi temperatură. După filtrare, rezultă o soluţie de aluminat de sodiu conţinînd 155—165 g/l aluminiu şi 0,0015 g/l fier, soluţie care se tratează apoi cu acid clorhidric, pînă la *p*H 6,7—7,0, pentru precipitarea hidroxidului de aluminiu. Precipitatul obţinut este supus în continuare spălării prin sedimentări şi decantări succesive pentru eliminarea clorurii de sodiu din sistem şi apoi filtrării, iar în final hidroxidul de aluminiu filtrat este supus uscării, după un program, pe paliere de temperatură de 50, 70, 90 şi, respectiv, 110°C, pe fiecare palier temperatura menţinîndu-se 1—3 ore, iar între paliere gradientul de temperatură este cuprins între 1—6°C/min.

Procedeul prezintă următoarele avantaje:

— se foloseşte o materie primă de bază a aluminiului — hidroxidul tehnic de aluminiu, avînd un conţinut de 35—37% gr. aluminiu;

— operaţia de eliminare a fierului este simplă şi economică, în raport cu operaţia de deferizare a altor compuşi ai aluminiului, de exemplu azotaţi, cloruri;

— din proces rezultă un produs cu structură cristalografică şi puritate avansată, corespunzător utilizării în industria cosmetică.

Dosar nr. 112811
Data înregistrării: 09.12.1983
Data publicării: 30.10.1985

Int. Cl.[3]. Col F7/02//Col F7/46
Titular: Institutul de Cercetare, Inginerie Tehnologică, Proiectare şi Producţie pentru Industria Anorganică şi Metale Neferoase, Bucureşti.

scurte comunicări

MIRELA FĂGĂRĂȘAN, EMIL FĂGĂRĂȘAN

Determinarea metaboliților nepolari ai amitriptilinei prin spectrometrie de masă

Amitriptilina este un medicament antidepresiv triciclic cu largă utilizare în tratamentul depresiilor anxioase și agitate. Ea se metabolizează în organism pe mai multe căi, rezultînd o serie de compuși, dintre care unii activi farmacologic [1, 2]. Există o mare variabilitate individuală în metabolizarea amitriptilinei de către enzimele hepatice microzomiale, activitate care influențează semnificativ efectul lor [3, 4]. În cadrul unei cercetări referitoare la biotransformarea amitriptilinei, s-a determinat, prin spectrometrie de masă, structura unor metaboliți nepolari extrași din plasma recoltată de la 10 voluntari cărora li s-a administrat amitriptilina.

MATERIAL ȘI METODĂ

Recoltarea probelor

Probele de sînge au fost recoltate de la 10 voluntari, bărbați și femei, cărora li s-a administrat o doză unică de amitriptilină (50 mg), dimineața. La 4 ore după administrarea dozei, s-a recoltat sîngele, care a fost imediat centrifugat, probele fiind păstrate la —20°C pînă în momentul analizei.

Izolarea hidroximetaboliților

1 ml plasmă, tratată cu 1 ml NaOH 0,25 M, a fost supus unor extracții repetate cu 8 ml dintr-un amestec de *n*-hexan cu 1,5% alcool izoamilic. După separare prin centrifugare, stratul organic s-a evaporat, reziduul fiind păstrat pentru determinarea amitriptilinei netransformate și a metaboliților neconjugați. Extractul final, reluat cu alcool metilic, a fost utilizat pentru separarea amitriptilinei și a metaboliților ei prin cromatografie pe strat subțire. Ca adsorbant s-a folosit silicagel GF_{254}, iar pentru developare, sistemul de solvenți: cloroform/metanol/acid acetic, (47,5 : 47,5 : 5,5). După localizarea substanțelor prin fluorescența lor în lumină UV la 254 mμ, componenții separați au fost extrași din silicagel cu metanol și analizați prin spectrometrie de masă.

Determinarea structurii metaboliților prin spectrometrie de masă

Determinările au fost efectuate cu un spectrometru de masă Varian Matt 111, prin introducerea probelor direct în camera de ionizare. Temperatura camerei de ionizare a fost de 200°C, iar temperatura de evaporare a probelor, de 80°C. Ionizarea s-a făcut prin impact electronic, energia electronilor fiind de 80 eV.

Dr. farm. MIRELA FĂGĂRĂȘAN, Institutul Medico-Legal, Cluj–Napoca.
Dr. biolog. EMIL FĂGĂRĂȘAN, Institutul de Medicină și Farmacie, Cluj–Napoca.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Prin eluarea spoturilor cu valorile $R_f = 0{,}68$; 0,78 și 0,83 și determinarea prin spectrometrie de masă a celor trei probe, s-au obținut spectrele prezentate în figura 1.

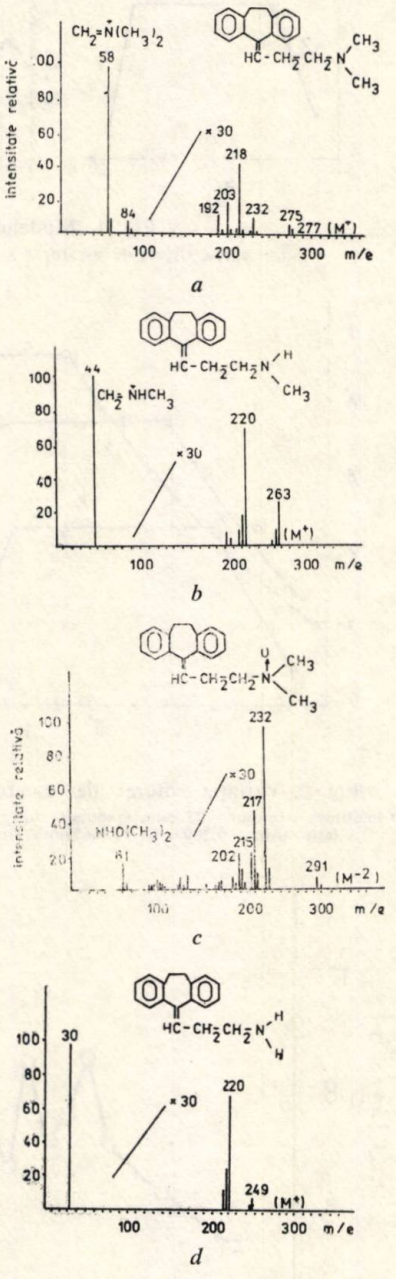


Fig. 1. Spectrul de masă al amitriptilinei și al metaboliților acesteia:
a — spectrul de masă al amitriptilinei; *b* — Spectrul de masă al metabolitului *I* (nortriptilinei); *c* — spectrul de masă al metabolitului *II* (N-oxidul amitriptilinei); *d* — spectrul de masă al metabolitului *III* (desmetilnortriptilină).

În cazul metabolitului *I*, cu picul molecular *m/e* 263, avînd cu 14 unități de masă mai puțin decît amitriptilina, s-a presupus că ar fi vorba de nortriptilină, formată prin N-demetilare din amitriptilină. Alte fragmente ionice au fost observate la *m/e* 261 (*M*—2), 259 (*M*—4), 220 (*M*—43), 219 (*M*—44), 217 (*M*—2—43), precum și un pic de bază la *m/e* 44, corespunzător fragmentului ($CH_2 = \overset{+}{N}HCH_3$). Existența acestor ioni în spectru a confirmat ipoteza conform căreia acest metabolit ar fi nortriptilina. Spectrul de masă al nortriptilinei obținute prin sinteză a fost identic cu cel al metabolitului *I*. În spectrul de masă al metabolitului *II* s-au observat picuri la valorile *m/e* 291 (*M*—2), 232 (*M*—61), 217,61 [$HNO(CH_3)_2$]. Picul molecular s-a găsit la valoarea *m/e* 293. Picul *m/e* 232 a fost picul de bază. Prin reducerea cu zinc și acid clorhidric, substanța a fost transformată în amitriptilină. Prin compararea spectrului de masă al N-oxidului amitriptilinei obținut prin sinteză, cu cel al metabolitului *II*, s-a constatat că ele sînt identice. Astfel, s-a ajuns la concluzia că metabolitul *II* este N-oxidul amitriptilinei. Metabolitul *III* prezintă picul molecular la valoarea *m/e* 249, deci cu 14 unități de masă mai mic decît în cazul nortriptilinei. Avînd în vedere acest indiciu, s-a presupus că metabolitul *III* este desmetilnortriptilina. Existența unui pic de bază la valoarea *m/e* 30 corespunzător fragmentului $\left(H_2C = \overset{+}{N}\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right)$, rezultat din scindarea catenei laterale, precum și a ionilor 220 (*M*—29), 219 (*M*—30), 217 (*M*—2—29) au confirmat această ipoteză. Comparînd spectrul de masă al metabolitului *III* cu cel al desmetilnortriptilinei obținute prin sinteză, s-a constatat că sînt identice.

Sensibilitatea metodelor utilizate este de 1 ng/ml și permite folosirea lor în studii de cinetică și metabolizare a amitriptilinei, chiar prin administrarea unei doze unice la copii.

Bibliografie

1. BAUMAN, P., GAILLARD, J. M., JONZIER-PEREY, M., GERBER, C. și BOURAS, C., Psychopharmacology, **84**, 1984, p. 489.
2. BREYER-PFAFF., U., GAERTNER, H. J. și KEUTER, F., Psychopharmacology, **76**, 1982, p. 240
3. MELLSTRÖM, B., BERTILSSON, L., Drug Metabolism and Disposition, **11**, nr. 2, 1983, p. 115.
4. ROBINSIN, D. S., COOPER, T.B., J. Clinical Psychopharmacology, **5**, nr. 2, 1985, p. 83.

Intrat în redacție: 8.VIII.1986

RADU Z. TUDOSE, ANA BĂCĂOANU

Uscarea materialelor prin contact direct cu o suprafață încălzită

Uscarea materialelor prin contact direct cu o suprafață încălzită are aplicații într-o serie de industrii, cum ar fi: în industria fibrelor sintetice, industria hîrtiei și industria textilă, în industria chimică etc. pentru uscătoare cu cilindri, uscătoare cu tambur și cu agitare mecanică (jgheab cu manta și agitator).

Mecanismul uscării nu este lămurit. În această notă se prezintă modelul fizic al uscării și un studiu experimental.

MECANISMUL USCĂRII

Datele experimentale evidențiază existența a trei stadii în uscarea prin contact direct cu o suprafață încălzită (fig. 1, *a*):

1) încălzirea materialului;
2) uscarea cu viteză constantă;
3) uscarea cu viteză descrescătoare.

Mecanismul uscării depinde de:

— raportul dintre temperatura suprafeței încălzite (T_p) și temperatura de fierbere a lichidului umectant (T_f);

— gradul de saturație a materialului cu lichid umectant, în funcție de acesta stratul putînd fi saturat sau nesaturat cu umiditate; la saturație, golurile porilor sînt complet umplute cu umiditate.

Modelul fizic al uscării materialelor nesaturate cu lichid, cînd temperatura suprafeței calde este mai mare decît temperatura de fierbere a lichidului, se prezintă în figura 1.

Stadiul *1* (fig. 1 *b*), de încălzire a materialului, începe în momentul contactării cu suprafața fierbinte. Pe suprafața de contact are loc evaporarea umidității; vaporii formați curg prin pori, condensează în strat și îl încălzesc. Temperatura materialului crește începînd de la suprafața de contact către suprafața liberă. Primul stadiu se termină cînd în întregul strat temperatura ajunge la punctul de fierbere al lichidului umectant. Din acest moment, vaporii curg prin zona umedă a materialului și se degajă în mediul ambiant. În stadiul 1 are loc și evaporarea umidității de pe suprafața liberă a materialului, dar contribuția acesteia la procesul global de uscare nu este esențială. Viteza de uscare în timpul încălzirii crește foarte repede și la sfîrșitul stadiului 1 devine egală cu viteza maximă, corespunzătoare stadiului 2.

Stadiul *2* (fig. 1, *c*) se caracterizează prin viteză de uscare constantă, deoarece rezistența la transferul de căldură nu se modifică. În acest stadiu apar două zone:

— o zonă de migrare a umidității lichide;

— o zonă umedă în care umiditatea este apropiată de valoarea inițială — w_0.

În stadiul 2, umiditatea este variabilă, scăzînd de la valoarea inițială la valoarea de echilibru (w_e), corespunzătoare trecerii la al treilea stadiu.

În stadiul 3 (fig. 1, *d*), suprafața de evaporare se deplasează în interiorul stratului de material. Se formează două zone:

— o zonă uscată, continuu crescătoare, în care umiditatea este egală cu valoarea de echilibru și temperatura cuprinsă între temperatura suprafeței calde și cea de fierbere a lichidului;

— o zonă umedă, descrescătoare, în care umiditatea variază între valoarea de echilibru și valoarea inițială.

Stadiul *3* se caracterizează prin scăderea continuă a vitezei de uscare, explicată prin creșterea rezistenței la transferul de căldură. În stratul uscat, căldura se transferă de la suprafața fierbinte la frontul de evaporare prin conducție. Conductivitatea termică a zonei uscate este scăzută, iar grosimea acesteia cres-

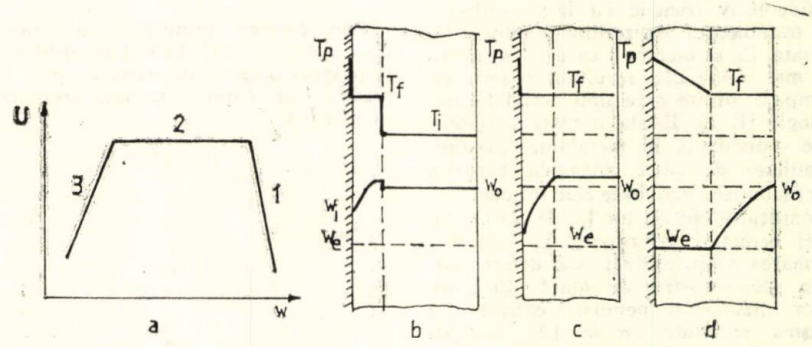


Fig. 1. Modelul fizic al uscării;
a — curba vitezei de uscare; *b* — stadiul *1*; *c* — stadiul *2*; *d* — stadiul *3*.

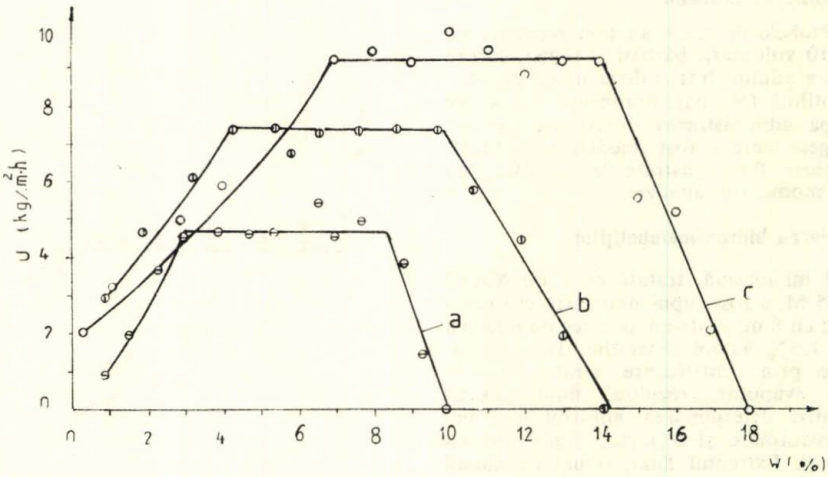


Fig. 2. Variația vitezei de uscare funcție de umiditatea materialului:
a) înălțimea stratului — 25 mm, granulație nisip — 0,315 mm; *b*) înălțimea stratului — 22 mm, granulație nisip — 0,200 mm; *c*) înălțimea stratului — 22mm, granulație nisip — 0,250 mm.

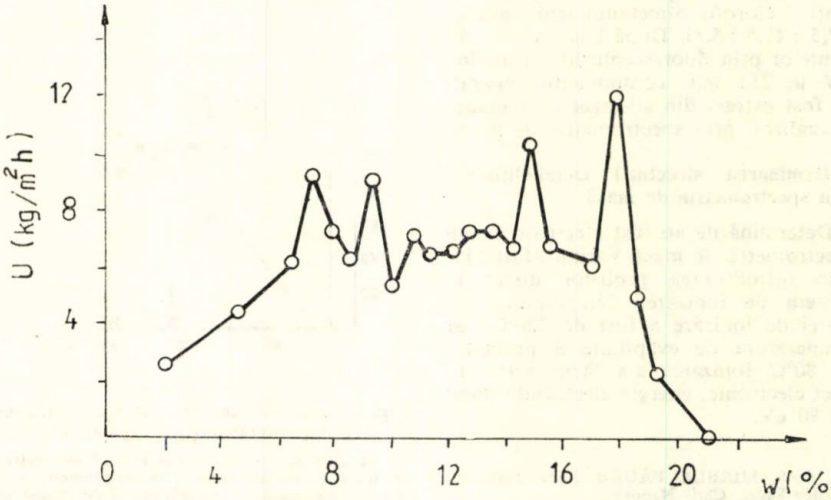


Fig. 3. Curba vitezei de uscare pentru un strat saturat cu umiditate.

Prof. dr. doc. ing. RADU Z. TUDOSE și ing. ANA BĂCĂOANU, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.

cătoare. Grosimea zonei umede descreşte continuu, şi cînd aceasta dispare, uscarea este terminată.

În cazul straturilor saturate cu umiditate, curba vitezei de uscare pentru stadiul 2 prezintă fluctuaţii mari. Modelul fizic propus poate explica aceste fluctuaţii:

— spaţiile de curgere a vaporilor sînt blocate de umiditate;

— apar căi preferenţiale de curgere a vaporilor;

— cantitatea de vapori formaţi între suprafaţa caldă şi strat este variabilă, în funcţie de variaţiile rezistenţei la curgerea prin strat.

REZULTATE EXPERIMENTALE

Studiul experimental s-a efectuat pe o instalaţie de laborator formată din: balanţă semiautomată, plită electrică, probă cu material şi termoregulator cu înregistrare a temperaturii.

Materialul supus uscării a fost nisip cu granulaţia 0,2—0,316 mm şi cu umidităţi de 10—18%, în cazul straturilor nesaturate cu umiditate, şi 21%, pentru straturi saturate. Grosimea stratului de material a variat de la 20 la 40 mm. Temperatura suprafeţei fierbinţi (a plitei) s-a menţinut constantă la 120°C.

Datele obţinute experimental sînt prezentate sub forma dependenţelor viteză de uscare — umiditate material, în figurile 2 şi 3.

În figura 2 sînt date curbele de uscare a unor straturi de nisip nesaturate cu umiditate. Se constată că viteza de uscare depinde de granulaţia materialului, de umiditatea iniţială şi de grosimea stratului.

Figura 3 prezintă aceeaşi dependenţă pentru un strat saturat cu umiditate. În acest caz se remarcă o variaţie mare a vitezei de uscare, explicată prin fluctuaţiile rezistenţei la curgerea vaporilor prin strat.

CONCLUZII

Datele experimentale privind uscarea prin contact direct cu o suprafaţă încălzită au permis elaborarea unui model fizic care explică mecanismul uscării materialelor saturate şi nesaturate cu umiditate. Concordanţa dintre datele experimentale şi modelul fizic relevă veridicitatea acestuia.

recenzii

M. BREZEANU, L. PATRON şi M. ANDRUH. **Combinaţii complexe polinucleare şi aplicaţiile lor.** Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1986, 223 p.

Combinaţiile complexe polinucleare au cunoscut în ultimii ani o mare dezvoltare, atît din punct de vedere teoretic, cît şi al aplicaţiilor, prin utilizarea lor la obţinerea oxizilor micşti şi, mai ales, în calitate de catalizatori, constituind, din acest punct de vedere un domeniu nou, modern al chimiei anorganice în plină desfăşurare.

Prin definiţie, combinaţiile complexe polinucleare sînt specii care conţin cel puţin doi ioni metalici, identici sau diferiţi, înconjuraţi de un număr de ioni sau molecule. În general, se consideră că aceste specii îşi menţin individualitatea şi în soluţie. După cum se precizează în prefaţa lucrării, natura mono- sau polinucleară a unui compus coordinativ depinde, în cele mai multe cazuri, de starea de agregare, de solvent şi de condiţiile de obţinere a acestora.

În ultimii ani, au fost reconsiderate multe cunoştinţe cu privire la structura multor compuşi cu structură simplă, ca: oxizii, halogenurile şi sărurile; prin extinderea noţiunii de coordinare, se consideră, cel puţin în stare solidă, că acestea sînt combinaţii complexe polinucleare.

Acest fapt s-a evidenţiat prin spectrele de absorbţie şi comportarea magnetică specifică compuşilor coordinativi tipici. Lucrarea este divizată în patru capitole. În primul capitol sînt prezentate principalele proprietăţi ale combinaţiilor complexe polinucleare. Astfel, se discută succint aspectele stereochimiei combinaţiilor complexe polinucleare, spectrele de vibraţie, particularităţile spectrelor electronice şi proprietăţile magnetice.

Capitolul al doilea tratează despre legătura chimică în combinaţiile complexe polinucleare. Sînt prezentate combinaţiile complexe cu punţi, modelul acoperirii angulare, combinaţiile complexe cu punţi speciale şi legătura metal-metal. Tot aici, în cadrul ultimului subcapitol, sînt prezentate tehnicile experimentale pentru studiul compuşilor cu legături metal-metal, factorii care determină tăria legăturii metal-metal tratarea mecanic-cuantică a legăturii metal-metal. Capitolul al treilea se ocupă de tipurile de combinaţii complexe polinucleare cu punţi, combinaţiile complexe mononucleare cu liganzi, combinaţiile polinucleare cu legături metal-metal şi compuşii de tip cluster, care sînt utilizate drept catalizatori. Ultimul capitol, al patrulea, este dedicat aplicaţiilor practice ale combinaţiilor complexe polinucleare coordinative, şi anume: ca generatoare de oxizi micşti, şi catalizatori.

În legătură cu ultimul subcapitol, trebuie precizat că utilizarea combinaţiilor complexe drept catalizatori a cunoscut în ultimele decenii o mare dezvoltare. Acestui subiect i-a fost dedicat un număr impresionant de lucrări, începînd cu reacţiile de hidroformilare descoperite de O. Roehlen în anul 1938 şi care stă la baza fabricării alcoolilor oxo.

Combinaţiile complexe omogene sînt folosite în majoritatea reacţiilor unitare din industria chimică organică şi industria petrochimică (hidrogenare, izomerizare, hidroformilare şi, mai ales din ultimii ani, în reacţiile de carbonilare). Pentru optimizarea utilizării combinaţiilor complexe omogene în cataliză, acestea se pot eterogeniza prin fixarea pe un suport solid — anorganic sau un polimer.

Lucrarea, fără a epuiza subiectul tratat, se recomandă ca o introducere în acest nou şi vast domeniu al chimiei anorganice, pe care îl constituie combinaţiile complexe polinucleare, şi este prima de acest fel care apare în limba română. Un merit deosebit al lucrării este faptul că evidenţiază pregnant contribuţia cercetătorilor români la dezvoltarea chimiei combinaţiilor complexe. Lucrarea se adresează specialiştilor din cercetare, producţie şi învăţămînt nu numai din domeniul chimiei anorganice, ci şi altor categorii de specialişti care lucrează în domeniul catalizei moderne, materialelor de construcţii şi oxizi. Ea este utilă, în egală măsură, cadrelor didactice, studenţilor, cît şi celor interesaţi în cunoaşterea unor aspecte din chimia anorganică modernă.

C. A. COCIAŞU

recenzii

E. A. BEKTUROV, S. KUDAIBERGHENOV şi R. E. HAMZAMULINA: Kationnîie polimery". **Polimeri cationici.** Ed. „Nauka" Alma-Ata, R.S.S. Kazahă, 1986, 160 pag.

Polimerii cationici, în special cei amfoteri, sînt relativ puţin studiaţi, deşi s-au publicat numeroase cercetări cu privire la proprietăţile fizico-chimice ale polielectroliţilor, în general. Policationii şi poliamfoliţii prezintă un interes deosebit, atît din punct de vedere ştiinţific cît şi practic. Datorită conţinutului ridicat de grupări ionogene, polimerii de tipul menţionat şi-au găsit o utilizare largă în calitate de floculanţi, coagulanţi, schimbători de ioni, complexoni, catalizatori polimerici, agenţi de prelungire a acţiunii medicamentelor şi altele. Cercetările intense ce se desfăşoară cu privire la clasa menţionată de polielectroliţi sînt determinate de faptul că din această categorie fac parte majoritatea polimerilor de provenienţă biologică — proteinele şi acizii nucleici. În monografia recenzată, sînt incluse îndeosebi rezultatele obţinute în ultimii ani în domeniul polimerilor cationici.

În primul capitol, se prezintă proprietăţile fizico-chimice ale soluţiilor de polimeri cationici şi amfoteri. Se acordă atenţie deosebită cercetării proprietăţilor hidrodinamice, electrochimice şi conformaţionale. Sînt discutate detaliat trecerile de la o conformaţie la alta, fenomenele de asociere şi proprietăţile polielectroliţilor în solvenţi micşti. Se analizează modul în care proprietăţile polimerilor depind de microstructură, natura şi structura chimică a macromoleculelor. Comportarea polielectroliţilor polimeri în apropierea punctului izoelectric, rolul contactelor ionice intramoleculare şi al interacţiunilor hidrofobe în formarea structurilor compacte constituie obiectul unei analize amănunţite. Se descrie succint cataliza cu poliamfoliţi în mediu de solvenţi, de exemplu, cataliza saponificării esterilor.

Capitolul al 2-lea este intitulat „Complecşii polimerilor bazici şi amfoteri cu ionii metalelor tranziţionale" şi este împărţit în paragrafe referitoare la complecşii de tip compuşi polibazici — metal, la particularităţile interacţiunii poliamfoliţilor liniari cu ionii metalelor tranziţionale şi la proprietăţile catalitice ale complecşilor compuşilor polibazici cu metale. Astfel, se descrie cataliza cu complecşii menţionaţi în reacţii de hidroliză, de descompunere, de oxidoreducere, hidrogenare, de scindare oxidativă, de dimerizare a etilenei şi a propilenei şi altele. Se arată rolul deosebit pe care-l are în prezent cercetarea sistematică a complecşilor de polimeri cu metale şi a activităţii lor catalitice-direcţia de cercetare care se găseşte la graniţa a două domenii ale chimiei clasice: chimia polimerilor şi chimia compuşilor coordinativi-domenii caracterizate prin dezvoltare rapidă în perioada actuală, şi a căror îmbinare poate duce la rezultate deosebit de rodnice. Pe baza datelor experimentale acumulate, s-a încercat să se stabilească dependenţa mecanismului catalizei omogene şi eterogene cu complecşii de polimeri cu metale, de compoziţia şi structura acestora. Cercetarea acestor complecşi cu ajutorul sistemelor model polimer — metal permite, în multe cazuri, elucidarea proprietăţilor specifice ale unor enzime cu un rol important în organismele vii.

În ultimul capitol, se discută asocierea polielectroliţilor cationici cu coloranţi, agenţi activi de suprafaţă şi alte grupe de produse cu greutate moleculară redusă. Se analizează natura interacţiunii dintre grupele funcţionale din macromolecule şi diferiţi ioni şi molecule mici. Un loc important îl ocupă descrierea reacţiilor concurente ale polielectroliţilor, ionilor metalici, coloranţilor şi agenţilor activi de suprafaţă pentru asocierea cu lanţuri polimere de altă natură. Cercetarea particularităţilor sistemelor asociate polielectrolit—colorant sau polielectrolit-agent activ de suprafaţă poate fi utilă în elucidarea naturii interacţiunii proteine-lipide, a mecanismului de denaturare a proteinelor, în interpretarea proceselor coloide de interfaţă şi altor probleme. În cartea prezentată sînt incluse rezultatele cercetării policationilor şi poliamfoliţilor şi a produselor ce rezultă din interacţiunea acestora cu ioni metalici, coloranţi şi agenţi activi de suprafaţă, atît cu ajutorul metodelor clasice de caracterizare a polimerilor, cum sînt viscozimetria, sedimentarea, dispersia luminii, cît şi a metodelor electrochimice şi a metodelor spectroscopice moderne. Datele prezentate sînt bine sistematizate şi ilustrate, cartea conţinînd 32 tabele şi 66 grafice. Bibliografia este grupată pe cele trei capitole şi partea de „Concluzii", însumînd 514 trimiteri.

Cartea se adresează specialiştilor din domeniul chimiei fizice a polimerilor şi al chimiei coordinative şi catalizei — domenii de mare actualitate şi importanţă în ţara noastră.

TAMARA AMBRUŞ

D. BERGER şi R. SCHULZE, autori-coordinatori. Investitionsprozess — Vorbereitung und Durchführung von Anlageninvestitionen. **Investiţiile. Pregătirea şi executarea investiţiilor în instalaţii.** VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1986. 432 p.

Pornind de la realizările şi progresele înregistrate şi de la experienţa acumulată în realizarea eficientă a investiţiilor, un colectiv alcătuit din 13 autori provenind din învăţămîntul superior tehnic şi din producţie a elaborat o lucrare monografică consacrată realizării investiţiilor pentru construirea şi modernizarea instalaţiilor industriale în condiţii de înaltă eficienţă economică. Colectivul de autori a ţinut seama, de complexitatea problematicii investiţiilor în ansamblul dezvoltării economico-sociale a Republicii Democrate Germane. Ca orientare în tratarea complexei problematici a investiţiilor, colectivul de autori a urmărit ca monografia lor să se adreseze în primul rînd practicienilor ce se ocupă cu pregătirea investiţiilor, proiectanţilor, constructorilor de utilaje şi instalaţii şi celor ce execută investiţiile, dar fără a neglija aspectele teoretice ale problematicii, iar unele aspecte sînt supuse specialiştilor spre discuţie liberă. Cartea poate fi consultată de specialiştii în curs de formare şi de studenţii din învăţămîntul superior tehnic şi economic pentru introducerea lor în complexitatea problemelor pe care le pun investiţiile în obiective industriale. Pentru aprofundarea cunoştinţelor, autorii au indicat la fiecare capitol al cărţii bibliografia de specialitate. Exemplele de instalaţii industriale date în carte sînt luate din industria chimică, avînd în vedere rolul ce-i revine în economia naţională. Problematica cărţii este tratată în opt capitole. După un amplu index de simboluri şi abrevieri utilizate în carte, în primul capitol este tratată realizarea investiţiilor în condiţiile producţiei sociale intensive. Al doilea capitol al cărţii este consacrat eficienţei investiţiilor pentru instalaţii, determinării ei cantitative, planificării, controlului şi postcalculării ei. În al treilea capitol, cel mai mare (150 pag.), autorii expun amănunţit lucrările ştiinţifice şi tehnice de pregătire a investiţiilor pentru toate etapele — proiectarea utilajelor şi a instalaţiilor în funcţie de procedeele tehnologice ce vor fi aplicate, proiectarea construcţiilor, construirea şi montarea instalaţiilor, executarea probelor şi punerea în funcţiune a instalaţiilor, precum şi igiena, protecţia şi securitatea muncii şi prevenirea incendiilor în timpul realizării investiţiilor. Organizarea conducerii în procesul de investiţie, atît la beneficiari, cît şi la executanţi şi furnizori, este tratată în capitolul 4. Capitolul 5 se ocupă cu antecalcularea, planificarea, întocmirea bilanţului (inclusiv răspunderile ce le implică) şi structurarea cooperării între unităţi la realizarea de instalaţii prin investiţii. Problema preţurilor (antecalculate, post-

calculate, controlul lor) şi a finanţării lucrărilor de investiţii pentru realizarea de instalaţii industriale este expusa în capitolul 6. Decontarea, statistica decontării şi controlul pregătirii şi executării lucrărilor de investiţii sînt tratate în capitolul 7. În capitolul 8 al cărţii, ultimul, autorii abordează stimularea materială şi morală a unităţilor participante la procesul de investiţie, precum şi a proiectanţilor şi a celorlalti realizatori ai investiţiilor. Cartea este deosebit de utilă tuturor celor ce contribuie la realizarea investiţiilor în industrie.

M. GHERMAN

* * * „Applied Quantum Chemistry", **Chimie cuantică aplicată** (ed. V. H. Smith, Jr., H. F. Schaefer III şi K. Morokuma), D. Reidel Publ.Comp. Dordrecht-Boston-Lancaster-Tokyo,1986, IX + 448 pag.

Această lucrare reprezintă o culegere de comunicări prezentate la Simpozionul de chimie cuantică aplicată, ţinut în decembrie 1984 la Honolulu (Haway, S.U.A.), în onoarea celor cinci laureaţi ai Premiului Nobel în domeniul chimiei cuantice — R. S. Mulliken, G. Herzberg, W. N. Lipscomb, R. Hoffman şi K. Fukui. Ultimii trei au participat ei înşişi la Simpozion, unde au prezentat comunicări plenare.

Aşa cum foarte plastic defineşte chimia cuantică unul dintre participanţi, dr. S. R. Ovshinsky, aceasta „nu este altceva decît mecanică cuantică plus intuiţie". Într-adevăr, numai o doză serioasă de intuiţie a putut transforma mecanica cuantică dintr-un set de principii generale într-o disciplină aplicabilă la sisteme complexe de atomi, cum sînt sistemele chimice. Se spune deseori că marile succese obţinute de chimia cuantică în explicarea şi prezicerea unor fenomene chimice se datoresc în mare măsură aproximaţiilor făcute. Dar aceste aproximaţii nu au fost şi nu se fac la întîmplare, ci sînt bine gîndite şi alese pentru a simplifica în mod raţional sistemele complexe cercetate, pentru a clădi modele simple şi utile pentru aceste sisteme. În această operaţie de simplificare, este evident că intuiţia joacă un rol de prim ordin, alături de o cunoaştere temeinică a mecanicii cuantice şi a chimiei.

Comunicările cuprinse în lucrare prezintă o serie de succese şi realizări actuale în acest domeniu. Ele ar putea fi grupate pe cîteva tematici generale, cum ar fi corelaţia dintre suprafeţele de energie potenţială a moleculelor şi reactivitatea lor, aportul chimiei cuantice la elucidarea interacţiunii dintre diferite molecule şi clustere metalice, calculul **ab initio** şi semiempiric al stărilor moleculare şi radicalice, legătura chimică şi reactivitatea unor complecşi, proprietăţile conformaţionale ale unor polimeri, legătura chimică în semiconductori cristalini şi amorfi etc.

Ţinînd seamă de titlul culegerii, chimie cuantică **aplicată** mulţi dintre cititori s-ar putea să rămînă surprinşi de caracterul foarte teoretic al majorităţii comunicărilor. Dar pentru chimia cuantică termenul de „aplicat" are o conotaţie oarecum diferită decît în alte ramuri ale ştiinţei. Mecanica cuantică şi chimia cuantică sînt discipline constituite fiecare dintr-un sistem coerent de axiome şi principii fundamentale şi din consecinţele care decurg din acestea prin procedee logico-matematice riguroase. Astfel de principii şi consecinţe, deşi esenţiale pentru înţelegerea corectă a complicatelor fenomene care se petrec la scară atomică sau moleculară, nu dau o imagine prea concretă a unor sisteme moleculare. Exceptînd unele sisteme extrem de simple (cum ar fi atomul de hidrogen sau oscilatorul liniar), tuturor sistemelor atomice şi moleculare trebuie să li se impună anumite simplificări pentru a li se putea găsi soluţii utile ale ecuaţiilor fundamentale şi, deci, pentru a obţine o imagine concretă şi cît mai apropiată de realitate a structurii şi comportării lor fizice şi chimice. Aproximaţia este preţul pe care trebuie să-l plătim pentru a „stoarce" din principiile generale o informaţie cît de cît folositoare atît pentru înţelegerea cît mai profundă, în continuare, a fenomenelor moleculare la nivel fundamental, cît şi pentru a obţine structuri moleculare noi, cu anumite proprietăţi dezirabile sau a dirija anumite reacţii chimice în sensul dorit. Acestea din urmă sînt fără îndoială aplicaţii de maximă importanţă practică.

Astfel de aplicaţii sînt bogat reprezentate în lucrare, care poate fi citită cu interes nu numai de chimiştii cuanticieni, dar şi de specialişti din alte domenii ale chimiei, interesaţi de bazele ştiinţei lor.

A. BUTUCELEA

H. SCHUBERT, E. HEIDENREICH, F. LIEPE şi T. NEESSE: Mecanische Verfahrenstechnik. **Tehnica proceselor mecanice.** Ediţia a doua, prelucrată. Ed. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1986, 436 pag.

Cartea este aprobată de către Ministerul Învăţămîntului Superior şi de Specialitate din Republica Democrată Germană ca manual didactic pentru studenţii din universităţi şi din institutele de învăţămînt superior. Elaborată de colectivul de autori coordonat de prof. dr. sc. techn. Heinrich Schubert, cartea tratează tehnica proceselor mecanice, componentă a trilogiei „Tehnica proceselor", care mai cuprinde „Tehnica proceselor termice" şi „Tehnica reacţiilor".

Obiectul tehnicii proceselor mecanice este transformarea, prin acţiuni mecanice, a acelor sisteme de substanţe care se prezintă în stare macro dispersă, particulele lor avînd deci formă de granule, picături şi/sau bule.

În primele capitole ale manualului sînt tratate, după o scurtă introducere, bazele proceselor mecanice: caracteristicile sistemelor materiale macrodisperse, procese mecanice fundamentale şi microprocese şi bazele macroproceselor mecanice. Urmează capitolele care se ocupă cu principalele grupe de operaţii mecanice: de separare, (cel mai mare capitol al cărţii), de amestecare, de mărunţire şi atomizare şi de aglomerare. În fiecare dintre aceste capitole, autorii urmăresc consecvent valorificarea cunoştinţelor fundamentale din primele capitole ale cărţii, cărora le adaugă cunoştinţe fundamentale specifice fiecărei operaţii. În fiecare capitol sînt tratate modelarea motivată fizic, proiectarea tehnologică şi realizarea utilajelor, respectiv, a aparaturii necesare. În cartea de faţă nu sînt tratate transportul şi dozarea sistemelor materiale prelucrabile mecanic. Ultimul capitol al cărţii este urmat de probleme şi soluţiile lor, axate pe principalele aspecte ale capitolelor 2—7, precum şi de ampla bibliografie a întregii cărţi, cu trimiteri la subcapitolele şi paragrafele cărţii. Ca anexe sînt date recomandările ISO şi standardele TGL, GOST şi DIN pentru dimensiunile ochiurilor principalelor tipuri de site. Un index de nume proprii şi un index de subiecte încheie cartea.

Prin relaţii matematice-fizice comentate concis, manualul fundamentează teoretic principalele operaţii mecanice ce interesează tehnologia chimică, folosind un stil sobru şi clar, şi, în afară de destinatia lui de manual didactic, poate servi ca valoros manual de referinţă pentru tehnologii din industria chimică şi din industria constructoare de utilaj chimic.

M. GHERMAN

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Creșterea rolului U.R.S.S. pe piața îngrășămintelor chimice

Între anii 1976/1977—1985/1986 capacitatea de producție pentru amoniac a U.R.S.S. a crescut cu 11,4 mil. t. N, sau de la 14,4 mil. t/an N la 25,8 mil. t/an N. Creșterea medie anuală în cei 10 ani luați în considerare a fost de 1,3 mil. t/an N, sau de aproximativ 6%, anual.
Această creștere a capacității de producție se regăsește în creșterea producției, cu 77%, de la 10 mil. t/an N în 1976 la 17,7 mil. t/an N în anul 1984. În aceeași perioadă, consumul propriu al U.R.S.S. a crescut cu 52%, de la 7,2 mil. t/an N, la 10,95 mil. t/an N. Exportul a cunoscut aceeași dinamică, crescînd de la 72 mii t N în anul 1975, la 2,5 mil. t N în 1984.
În mod similar, capacitatea de producție pentru uree, între anii 1976/1977—1985/1986, s-a dublat, de la 2,7 mil. t/an N la 5,2 mil. t/an N. Producția de uree, în consecință, a crescut de la 2,22 mil. t/an N la 3,97 mil. t/an N, în aceeași perioadă. Exportul ureei s-a majorat de 5 ori, de la 311,3 mii t N în 1976 la 1,46 mil. t N în 1984.
Ponderea exportului de amoniac al U.R.S.S. în comerțul mondial a crescut de la 5% în 1976 la 33% în anul 1984. În mod asemănător exportul de uree a crescut de la 10% în 1976 la 20% în 1984, în totalul mondial al exportului. La îngrășămintele potasice, ponderea celor exportate din U.R.S.S. în totalul mondial s-a modificat de la 16 la 19%, în aceeași perioadă.
Eforturile făcute pentru creșterea capacităților de producție sînt însemnate: de pildă, numai în perioada 1980—1985 au fost realizate 21 de capacități noi de producție pentru uree. În perioada 1980—1983, la Togliatti, pe rîul Volga, 4 asemenea instalații de amoniac, fiecare cu capacitatea de 369 000 t/an N și 4 instalații de uree, fiecare cu o capacitate de 228 000 t/an N, au fost puse în funcțiune.
În Siberia, de asemenea, în ultimii 2 ani, complexe de uree s-au realizat la Angorsk și Kemerovo. La Kemerovo complexul de îngrășăminte chimice cu capacitatea de 228 000 t/an N sub formă de uree este unul dintre cele mai mari din Siberia.
Exportul de amoniac este dirijat îndeosebi către țările din Occident; ureea se exportă și în țările socialiste și țările din sud-estul Asiei. Dintre țările socialiste, principalele țări importatoare sînt Vietnamul, Cuba și Ungaria. În Asia, U.R.S.S. exportă în Indonezia, Filipine și Malayesia. Alte țări care importă regulat îngrășăminte chimice din U.R.S.S. sînt India, Israelul și S.U.A.
Dacă în domeniul îngrășămintelor cu azot U.R.S.S. ocupă locul principal pe piața mondială și în domeniul îngrășămintelor cu potasiu deține o poziție de vîrf: locul al doilea cu o producție record de 9,8 mil. t K_2O în anul 1984, din care 3,2 mil t K_2O au fost exportate.
În perspectivă, sînt preconizate noi extinderi de capacități de producție de îngrășăminte chimice, pînă în anul 1990 urmînd a fi realizate alte 16 instalații de NH_3 și uree, sau un plus de 2 mil. t/an N, ori în valori totale, o creștere de la 25,8 mil t/an N la 28,0 mil. t/an N.
Concomitent cu realizarea programului de dezvoltare a producției de îngrășăminte chimice, U.R.S.S. se preocupă de modernizarea instalațiilor existente. Astfel, firma franceză Creusot Loire Entreprise este implicată în negocieri pentru modernizarea instalațiilor de amoniac de la Gorlovka și Odessa. Firma japoneză Toyo Engineering va moderniza instalațiile pe care le-a realizat în U.R.S.S. în anii '70.
Eforturile făcute de U.R.S.S. pentru creșterea capacității de fabricare a îngrășămintelor chimice au avut ca efect și creșterea consumului intern de substanțe fertilizante pentru agricultură, aceasta primind 10,3 mil. t/N în anul 1984, față de 7,3 mil. t N în anul 1975.

Fertilizer International, nr. 233, 5 sept. 1986, p. 45.

G.M.

Infrastructură pentru import de rocă fosfatică în U.R.S.S.

Echipamente pentru vehicularea a 3,2 mil. t/an rocă fosfatică importată sînt instalate de către firma vest-germană PHB Nesserhutte AG în portul Iuzni, la Marea Neagră. Capacitatea de depozitare a portului va fi de 210 000 t rocă fosfatică, iar capacitatea de vehiculare va fi asigurată de 4 linii a 600 t/h fiecare. Punerea în funcțiune a instalațiilor portuare este prevăzută a se realiza în două etape: 1987 și 1988.
Pînă în prezent, U.R.S.S. a importat cantități mici de rocă fosfatică dar, în viitor, se așteaptă creșterea cantităților importate. În anul 1985, U.R.S.S. a produs 30 mil. t rocă fosfatică, din care 4 mil. t au fost exportate. Principala resursă fosfatică se găsește în peninsula Kola, care asigură 2/3 din cantitatea necesară industriei sovietice. Roca are însă, un conținut relativ scăzut de substanță activă, ceea ce pune probleme de eficiență economică producției de îngrășăminte fosfatice.
Rezerve de rocă fosfatică sînt semnalate în Siberia, dar pînă în prezent exploatarea acestora nu a fost decisă.

Fertilizer International, nr. 236, 9 oct. 1986, p. 5.

G.M.

Creșterea importului de rocă fosfatică de către U.R.S.S.

Este posibil ca U.R.S.S. să importe în anul 1990 circa 2 mil. t acid fosforic (redat ca P_2O_5). Țările occidentale vor rămîne principalul furnizor pentru o cantitate de 770 mii t/an P_2O_5. Firmele furnizoare sînt: FESA (Spania), Prayon (Belgia) și Boliden (Suedia), fiecare exportînd cîte 100 mii t/an acid fosforic (P_2O_5).
Cantități suplimentare vor fi achiziționate din Tunisia, 100 mii t/an fiind deja contractate pînă în anul 1988.
Și Marocul ar putea oferi pe piața U.R.S.S. 500 mii t/an P_2O_5, cantitate care ar putea crește la 1,33 mil. t P_2O_5 în anul 1990.
Importul U.R.S.S. de îngrășăminte cu fosfor a crescut între anii 1984 și 1985 de aproximativ 8 ori (88,6 mii t P_2O_5 în anul 1984 și 702,7 mii t P_2O_5 în 1985). Din acest volum de îngrășăminte importate, sortimentul TSP (triplu superfosfat) a reprezentat mai mult de jumătate, fiind procurat îndeosebi, din Maroc (43% din total), din Turcia și Tunisia.

Phosphorus & Potassium, nr. 145, sept.-oct. 1986, p. 10.

G.M.

Creșterea producției de îngrășăminte fosfatice în U.R.S.S.

Comitetul de Stat pentru Planificare al U.R.S.S., împreună cu Ministerul Industriei Îngrășămintelor Minerale au propus realizarea unor instalații pentru a produce 2 mil. t/an îngrășăminte fosfatice (exprimate în P_2O_5).
Propunerile se încadrează în prevederile unei hotărîri recente a organelor centrale de partid ce au ca scop stabilirea măsurilor necesare stabilității producției agricole în cel de-al 12-lea plan cincinal. Conform „Programului Complex de Chimizare a Economiei U.R.S.S. pînă în anul 2000", producția de îngrășăminte chimice urmează să crească cu 70%, cifră ce conturează eforturile ce trebuie concentrate pentru modernizarea producției și realizarea de noi capacități de fabricație. De altfel, șase instalații de îngrășăminte fosfatice au fost puse în funcțiune în anul 1986. Acestea sînt amplasate la Krasnodar — 85 mii t/an P_2O_5, Kedainai — 280 mii t/an MAP, Rostov — 165 mii t/an P_2O_5 (ca acid fosforic) și Chardshon — acid sulfuric — 500 mii t/an, utilizat la fabricarea sortului de îngrășăminte fosfatice SSP.

Alte două instalații puse în funcțiune în anul 1986 produc amoniac și sînt amplasate la Bridonsk și Togliatti; fiecare are capacitatea de producție de 369 mii t/an N.
Localitatea Kedainai este situată în Lituania, materia primă necesară producerii fosfaților de amoniu este] achiziționată din zona Mării Baltice. În afară de producția pe instalații noi de 280 mii t/an la Kedainai, au fost recent extinse alte două instalații existente pentru producerea sortimentului MAP, ajungîndu-se la o producție totală de 845 mii t/an. În primele 6 luni ale anului 1986, agricultura sovietică a primit din partea industriei proprii 13,2 mil. t îngrășăminte chimice (substanță activă) din cantitatea totală de 17,5 mil. t prevăzută în planul anual.

Fertilizer International, nr. 234, 11 sept., 1986.

G.M.

Instalații de îngrășăminte potasice în R. P. Chineză

În luna mai 1986, a început construcția celei mai mari instalații de îngrășăminte chimice potasice din R. P. Chineză. Instalația este amplasată în bazinul Qaidam, valorificînd depozitele de sare potasică din lacul sărat Quarhan. Instalația va produce circa 1 mil. t/an K_2O. Depozitul de sare potasică este apreciat a avea o capacitatea de 40 mrd. t. Prima fază a proiectului se așteaptă să fie realizată pînă în toamna anului 1988. Această fază va include o investiție de 270 mil. Yeni (84,4 mil. dolari S.U.A.) și va consta dintr-o instalație de măcinare a materiei prime, cu capacitatea de 200 mii t/an, de condiționare a produsului, instalații de întreținere și de generare a energiei și utilitățile necesare platformei industriale.

Fertilizer International, nr. 229, 3 iul., 1986, p. 19.

G.M.

Extinderea producției de îngrășăminte chimice în R. P. Chineză

R. P. Chineză a făcut cunoscută intenția sa de a-și extinde producția de îngrășăminte complexe de înaltă concentrație în substanță activă. Pentru a realiza acest obiectiv s-a apelat la importul de tehnologie și de instalații industriale „la cheie".

Astfel, o instalație de produs îngrășăminte chimice de tipul P—N cu capacitatea anuală de 817 mii t se construiește la Shanxi. În localitatea Iongguanshan, o altă instalație de îngrășăminte chimice pe bază de P, cu capacitatea de 54 mii t/an va utiliza procedeul de fabricație umed, într-o singură treaptă de reacție. Altă instalație, cu capacitatea de 109 mii t/an amino-fosfat va fi construită în aceeași zonă folosindu-se procedeul de pulverizare în faza de granulare. Toate aceste proiecte se intenționează să fie realizate încă în cursul actualului plan cincinal.

În domeniul îngrășămintelor potasice, două proiecte au fost recent anunțate, amîndouă urmărind creșterea producției de îngrășăminte amestecate (în vrac). Unul dintre proiecte prevede construcția unei instalații de îngrășăminte de tipul P—K, iar altul are ca obiectiv realizarea unei instalații pentru amestecarea în vrac a îngrășămintelor chimice, instalație donată R. P. Chineze de către Canada: cele două proiecte se concretizează în localitatea Chaerhan, provincia Quinghai. Prima etapă de concretizare a proiectelor va reprezenta lucrări în valoare de 84 mil. dolari pentru realizarea unei instalații cu capacitatea de 200 mii t/an îngrășăminte potasice, amplasată la o distanță de 9 km față de zăcămînt. Această instalație va intra în funcțiune în toamna anului 1989.

Instalația de amestecare primită din partea Canadei (care are valoarea nominală de 300 mii dolari) în mod gratuit, va avea capacitatea de amestecare de 400 mii t/an și va fi construită de firma Canpotex, în China de Sud. Este destinată amestecării îngrășămintelor solide de tipul N-K importate din Canada. Firma Canpotex contribuie cu subvenții la 100 mii dolari la instalația de amestecare (alte 200 mii sînt subvenții ale statului canadian), urmărind preluarea unor contracte ulterioare de construcție de instalații asemănătoare, în alte localități din R. P. Chineză.

Phosphorus & Potassium, nr. 144, iul.-aug. 1986, p. 14.

G.M.

Modificări în structura producției îngrășămintelor chimice în R. P. Chineză

Comparativ cu anul 1984, în anul 1985 în R. P. Chineză producția îngrășămintelor chimice a cunoscut unele modificări structurale, după cum se observă și din datele tabelului 1,

Tabelul 1

PRODUCȚIA DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE A R.P. CHINEZE ÎN PERIOADA 1984—1985, mii t s.a.

	1984	1985
Total îngrășăminte cu N	12 210	11 439
din care:		
— bicarbonat de amoniu	7 241	6 264
— uree	3 726	4 065
— azotat de amoniu	687	657
— clorură de amoniu	191	204
Total îngrășăminte cu P_2O_5	2 359	1 758
din care:		
— SSP	1 683	1 345
— fosfați topiți	644	380
Total îngrășăminte cu K_2O	32	24
Total $N + P_2O_5 + K_2O$	14 601	13 221

conform cărora producția de uree crește cu 10%, iar producția de bicarbonat de amoniu scade—sortiment produs la prețuri scăzute în R. P. Chineză, dar care se descompune relativ ușor în timpul depozitării.
Printre deciziile recente luate de guvernul chinez pentru dezvoltarea producției de îngrășăminte chimice se evidențiază contractarea unei instalații de fabricare a ureei cu capacitatea de 1 700 t/zi și 1 000 t/zi amoniac, instalații ce se vor realiza în localitatea Puyang. Firma Kellogg din S.U.A. este implicată în modernizarea unei serii de instalații de amoniac-uree, instalații livrate R. P. Chineze în anii '70. Alte decizii se referă la extinderea producției de rocă fosfatică, în anii 1989/1990 urmînd să intre în funcțiune o linie tehnologică de fabricație cu capacitatea de 1 mil. t/an sare potasică.

Fertilizer International, nr. 236, 9 aug. 1986, p. 3.

G.M.

Instalație modernă de îngrășăminte cu azot în R. P. Chineză

Au fost încheiate contracte pentru construcția a două instalații de sinteză a 1 000 t/zi amoniac și 1 760 t/zi uree, ambele amplasate la Puyang, în provincia Henan. Proiectarea instalației de sinteză a amoniacului o face firma Uhde care folosește procedeul firmei I.C.I.-Anglia, denumit AMV. Firma Snamprogetti asigură licența și proiectarea instalației de uree, care urmează a fi pusă în funcțiune în anul 1989. Proiectarea și construcția instalației de amoniac este sarcina firmei Uhde, care va asigura punerea în funcțiune a instalației în 36 de luni de la data contractării.

Fertilizer International, nr. 233, 5 sept., 1986, p. 7

G.M.

Dezvoltarea industriei îngrășămintelor chimice în R. P. Ungară

Sectorul agricol are un rol important în economia R. P. Ungare, asigurînd nevoile de produse agroalimentare ale populației și oferind un surplus pentru export care re-

prezintă aproximativ 1/3 din volumul total al exportului ţării, sau 900 mil. dolari. Agricultura din Ungaria prezintă două mari avantaje: *1* — mai mult de 70% din suprafaţa ţării este constituită din teren arabil, recolta bună obţinută în anul 1985 a dus la un excedent de 15 mil. t grîu; *2* — intervenţia statului în economia agrară are un rol pozitiv, exercitîndu-se prin stabilirea de taxe, preţuri şi subsidii, urmărindu-se, în special, rentabilitatea agriculturii.

Industria îngrăşămintelor chimice a asigurat agriculturii cantităţi de s.a. de 23 kg/ha în anul 1960 şi 233 kg/ha în anul 1984. Se apreciază că 40% din costurile de producţie ale agriculturii sînt reprezentate de valoarea îngrăşămintelor chimice şi a pesticidelor. Industria chimică din R. P. Ungară acoperă în întregime necesarul de îngrăşăminte chimice cu azot al ţării, 50% din cel al îngrăşămintelor fosfatice; îngrăşămintele cu potasiu sînt importate în întregime (500 mii t/an K_2O).

Producţia îngrăşămintelor cu azot a început în Ungaria în anul 1930, instalaţiile de obţinere a amoniacului fiind amplasate în localitatea Varpaleta (firma Pet Nitrogen Works). Unul dintre primele sorturi de substanţe chimice fertilizante a fost azotatul de amoniu, denumit şi „sarea lui Pet" care conţinea 17% N. Instalaţia a fost distrusă în timpul războiului şi reconstruită în anul 1948. Extinderi ulterioare (1960 şi 1970) au făcut ca această platformă industrială să asigure aproximativ 50% din producţia de îngrăşăminte chimice ale Ungariei (sau 75% din totalul îngrăşămintelor cu azot).

Capacitatea de producţie, totală şi pe platforme industriale este redată în tabelul 1. Pentru îngrăşămintele cu azot, Ungaria foloseşte, ca materie primă gazul natural descoperit în ţară încă din anul 1930. Reducerea rezervelor de gaze naturale (începînd îndeosebi din anul 1985), scăderea preţurilor pe piaţa mondială şi creşterea preţului gazelor naturale din import sînt factori de care industria îngrăşămintelor chimice din R. P. Ungaria trebuie să ţină seama în evoluţia viitoare a sortimentaţiei şi volumului producţiei.

Tabelul 1

CAPACITĂŢILE DE PRODUCŢIE PENTRU ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE ÎN R.P. UNGARĂ

Localitatea şi întreprinderea	Tipul de îngrăşământ	Capacitate de fabricaţie, mii t/an s.a.
Varpalata: Pet Nitrogen Works	AN/CAN	179
	uree	183
	N—P	991
	amoniac	419
Peremarton: Robbanoanyaggyar	SSP	56
	NPK	254
Kazincbarcika: Borsod Vegyimuvek	AN	60
	uree	45
	AS	6
	amoniac	190
Szolnok: Tiszamenti Vegyimuvek	SSP	109
	acid fosforic	30
Budapesta: Budapesti Vegyimuvek	SSP	45
	AS	1
Tiszapolkonya: Tisza Vegy Kombinat	AN	171
	uree	7
	amoniac	197

Producţia de îngrăşăminte fosfatice ale Ungariei este caracterizată prin fabricarea sortimentului SSP; se adaugă la acesta şi sortimentul NPK, furnizor de anumite cantităţi de P. Diferenţa de necesar se asigură din import, Ungaria importînd 400 mii t/an P_2O_5 din tipurile MAP şi TSP. Din această cantitate, 60—100 mii t/an P_2O_5 sub formă de TSP se procură din Prahovo-Iugoslavia, instalaţie la care R. P. Ungară a contribuit cu fonduri valutare la realizarea investiţiei.

Principala tendinţă a industriei îngrăşămintelor chimice în perioada 1980—1986 este dezvoltarea îngrăşămintelor lichide; soluţii de tipul AN sînt curent fabricate de instalaţiile de îngrăşăminte azotoase de la Pet şi Borsod, în timp ce instalaţiile de la Peremarton produc sortimente de NPK în suspensie.

La Szolnok, se extinde capacitatea de producţie a îngrăşămintelor în suspensie la peste 100 t/zi, ajungîndu-se astfel, la 30 mii t/an, condiţionate sub forma de 12 recepturi.

Îngrăşămintele lichide sînt considerate a fi potrivite cu specificul agriculturii din Ungaria: ele pot fi uşor amestecate cu pesticide şi aplicate aerian. Aplicarea aeriană a devenit principala tehnică de împrăştiere a îngrăşămintelor chimice, urmată de pulverizarea apei de irigaţie prin aspersiune, cu care îngrăşămintele lichide au fost amestecate. Agricultura a avut ca sarcină să folosească, sub formă lichidă, 40% din totalul îngrăşămintelor chimice utilizate în anii 1985 şi 1986.

Fertilizer International, nr. 229, 3 iul. 1986, p. 13.

G.M.

Grijă faţă de calitatea solului fertilizat cu îngrăşăminte chimice în R. P. Ungară

Un raport guvernamental care analizează rezultatele ultimului plan cincinal referitor la producţia agricolă arată că este necesară luarea unor măsuri de protecţie a solului. Concluzia se bazează pe rezultatele analizei eşantioanelor de sol prelevate din 100 de zone agricole.

Dintre măsurile preconizate se atrage atenţia corectei aplicări a dozelor necesare de îngrăşăminte azotoase, setului de măsuri pentru compensarea aciditătii solului şi îndeosebi tratarea solului cu amendamente calcaroase etc. Aciditatea solului nu a putut fi scăzută în ultimii 5 ani din cauza costului ridicat al acestei operaţii.

În ultimii 2 ani, consumul de îngrăşăminte chimice a cunoscut o tendinţă uşoară de scădere; consumul agriculturii a totalizat 1,52 mil. t s.a. în anul 1984, cu 4% mai puţin decît în anul 1973. Pentru viitor nu sînt prevăzute creşteri notabile ale consumului de îngrăşăminte.

Fertilizer International, nr. 234, 11 sept. 1986, p. 18.

G.M.

Importul de îngrăşăminte chimice al R. S. Cehoslovace

Cantitatea de îngrăşăminte chimice importate de către R. S. Cehoslovacia din U.R.S.S. a crescut în anul 1985 cu 4,5% faţă de anul precedent la sortul de îngrăşăminte cu potasiu şi a scăzut în sortul de îngrăşăminte azotoase. Cantitatea de îngrăşăminte potasice importate din U.R.S.S. în anul 1985 a fost de 253 mii t s.a., cu 11 mii t mai mult decît în anul precedent.

Importul de îngrăşăminte azotoase a scăzut cu 3%, ajungînd la 465 mii t s.a. în anul 1985, faţă de 477 mii t s.a. în 1984. Cea mai semnificativă reducere a avut loc la sortimentul uree, din care s-au importat 190 mii t s.a. în 1985, comparativ cu 200 mii t s.a. în 1984.

Fertilizer International, nr. 234, 11 sept. 1986.

G.M.

Modernizarea industriei de îngrăşăminte chimice în R. P. Polonă

Ministerul Industriei Chimice şi Industriei Uşoare din Polonia preconizează să investească 19 mrd. zloţi pentru modernizarea industriei îngrăşămintelor azotoase în următorii 5 ani.

Scopul programului de modernizare este de a menține nivelul producției actuale de îngrășăminte chimice dar, reducînd consumul de energie, costurile de fabricație și manopera și crescînd semnificativ nivelul calitativ al produselor.
Sînt supuse procesului de modernizare instalațiile de la Pulawy, Wloclawek, Tarnow și Kedzierzyn. Din proiectele de modernizare, 10 se referă la instalații industriale puse în funcțiune în perioada 1976—1980; pînă în prezent, un proiect a fost deja realizat, fiind vorba de o instalație cu capacitatea de 9 000 t/an P_2O_5 amplasată la Ubocz (este vorba de sortimentul tip SSP).
În anul 1987, producția de îngrășăminte chimice va crește cu 5% față de anul precedent: sortul de îngrășăminte azotoase va ajunge la 1,57 mil. t/an sau cu 3% mai mult ca în anul 1985. Îngrășămintele pe bază de fosfor vor rămîne la nivel constant de producție, sau la 910 mii t/an P_2O_5. Producția de sulf va scădea la 4,9 mil. t/an cunoscînd că în anul 1985 s-au produs 4,88 t, cu un vîrf de producție atins în anul 1986. Structura fabricației este redată în tabelul 1, ca și evoluția producției în perioada 1984—1985.

Tabelul 1

PRODUCȚIA DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE AZOTOASE ȘI FOSFATICE ÎN POLONIA ÎN PERIOADA 1984—1985, mii t s.a.

	1983/1984	1984/1985
Total îngrășăminte cu azot	1341,5	1369,3
din care:		
— azotat de amoniu	728,1	693,7
— uree	253,8	274,6
— CAN	141,6	184,3
— sulfat de amoniu	112,2	108,2
— mixte (compoundate)	105,1	108,1
Total îngrășăminte fosfatice	871,6	868,7
din care:		
— SSP	427,2	422,0
— TSP	110,0	110,0
— mixte (compoundate)	281,8	290,7

La realizarea unui spor de producție, în viitor, va contribui și o instalație nouă cu capacitatea de 1 000 t/zi CAN ce se realizează în localitatea Kedzierzyn după proiectele firmei Kaltenbuch-Thuring; construcția a fost încredințată firmei vest-germane Babcok.
Urmare programului de dezvoltare a industriei chimice se urmărește creșterea dozei de îngrășăminte chimice a agriculturii de la 176 kg/ha în 1985 la 195 kg/ha în anul 1987.
Fertilizer International, nr. 234, 11 sept., 1986, p. 17.

G.M.

Evoluții în industria îngrășămintelor chimice din R. S. F. Iugoslavia

În anul 1985, producția îngrășămintelor chimice din Iugoslavia și-a redus volumul cu 19%, ajungînd la 570 mii t s.a. la îngrășămintele fosfatice și 1,86 mil. t s.a. la îngrășămintele azotoase. Două întreprinderi, Zorka, la Sabac și IHP, la Prahovo, au obținut producții record de îngrășăminte chimice. Zorka a totalizat 168 mii t s.a., cu 43% mai mult decît în trimestrul corespunzător din anul 1983, cea mai mare parte din această cantitate fiind exportată în U.R.S.S. și Austria. Complexul de la Prahovo a expediat fermierilor din țară 60 mii t s.a. ca NPK, în primele 3 luni ale anului 1986, considerînd această performanță ca un record de producție.
Firma Krebs a încheiat recent lucrările de instalare a unui reactor dublu, tip țeavă, pentru obținerea îngrășămintelor complexe de tipul NPK, la complexul industrial de la Prahovo. Cu acest prilej, a crescut capacitatea de fabricație de la 500 la 700 t/zi. Complexul de la Prahovo este unul dintre centrele industriale cele mai puternice pentru producerea îngrășămintelor chimice din Iugoslavia, avînd o capacitate de producție de 6 000 t/an P_2O_5 sub firmă de SSP, 200 000 t/an P_2O_5, ca TSP, 200 000 t/an, ca pulbere de MAP și 363 000 t/an NPK.
Iugoslavia promovează comerțul în contrapartidă cu țări socialiste pentru îngrășămintele chimice. Astfel, firma INA (grupul din Zagreb) a contractat vînzarea a 15 mii t uree și 30 mii t NPK în schimbul cantității de 200 mii t țiței din R. P. Chineză. Această partidă de îngrășăminte va fi produsă de complexul de la Kutina al firmei INA, complex care poate produce 556 mii t/an N, ca amoniac, 273 mii t/an N, ca uree, 58 mii t/an N ca azotat de amoniu și 54 mii t/an N, sub formă de CAN. Se produc, de asemenea, 330 mii t/an MAP și 945 mii t/an NPK.
Fertilizer International, nr. 234, 11 sept. 1986, p. 17.

G.M.

tehnico-științifice

Comportarea polimerilor în prezența noilor carburanți

Societatea IFB a prezentat un studiu privind comportarea polimerilor în contact cu noii carburanți (combustibil fără plumb și carburanți oxigenați) care vor înlocui în viitor carburanții actuali. Produsele oxigenate, în special, vor modifica comportarea materialelor organice, a cauciucului și a materialelor plastice în ceea ce privește permeabilitatea, gonflarea, îmbătrînirea, fisurarea sub tensiune, extracția și rezistența la ozon. Pentru cauciucuri, efectele cele mai caracteristice sînt observate la permeabilitate și gonflare. Pentru materialele plastice, efectele se limitează la poliamide: introducerea unui compus oxigenat provoacă o creștere mare a gonflării, și, în consecință, o scădere a rezistenței mecanice. În general, efectele carburanților care au un conținut în compuși oxigenați sub 10% sînt slabe. În fine, comportarea materialelor organice față de carburanți variază enorm pentru același produs de la o calitate la alta și pentru un același domeniu de aplicare. Este, deci, posibil ca în cazul unei dificultăți particulare a unui material, acesta să fie substituit cu o calitate mai rezistentă la acțiunea compușilor oxigenați (de exemplu, mărind conținutul de acrilonitril sau de fluor în cazul cauciucurilor nitrilice sau fluorurate).
Informations Chimie, nr. 271, apr. 1986, p. 109.

L.B.

Membrană pentru recuperarea hidrocarburilor

Pentru a recupera hidrocarburile ușoare direct din țiței, societatea Allied Signal a pus la punct o membrană compozită. Ideea utilizării de membrane pentru separarea hidrocarburilor ușoare din țiței nu este nouă, dar durata lor de viață era foarte slabă. Cercetătorii societății menționate au realizat o membrană stabilă, dar cu o selectivitate slabă, căreia i-au adăugat apoi un strat superficial de gel, obținut chiar din țiței, ceea ce a ameliorat separarea. Probele de laborator au permis să se recupereze pe o membrană în spirală aproximativ 80% din pentanul conținut în

ţiţei. Sistemul este stabil într-un mediu de hidrocarburi pînă la 50°C.

Informations Chimie, nr. 271, apr. 1986, p. 110.
L.B.

Acţiunea de protecţie a antioxidanţilor butilhidroxianisol (BHA) şi butilhidroxitoluen (BHT) în grăsimile încălzite la temperaturi înalte

S-a efectuat un studiu pentru a se calcula efectul temperaturii asupra eficacităţii antioxidanţilor în uleiurile combustibile. Un sistem simplu permite controlul antioxidanţilor BHA şi BHT rămaşi şi evaporaţi, precum şi calculul, prin diferenţă, al antioxidanţilor alteraţi. În acest studiu s-au utilizat atît 200, cît şi 400 p.p.m. antioxidanţi şi s-a controlat şi urmărit evoluţia lor timp de 15 h la 200°C, atît în prezenţa, cît şi în absenţa oxigenului atmosferic. Rezultatele au indicat o pierdere mare a ambilor antioxidanţi, ajungîndu-se la o pierdere de pînă la 50% după 5 h pentru BHT şi după 2 h pentru BHA şi la o alterare mare chiar în atmosferă de azot. Nu s-a observat o diferenţă importantă în nivelul de alterare a grăsimilor atît în mediu de protecţie cu azot, cît şi în lipsa lui.

Grasas Y Aceites, nr. 5, sept.-oct. 1986, p. 262.
L.B.

Noi fibre fosfatice pentru armarea materialelor plastice

Societatea Monsanto a pus la punct o nouă fibră fosfatată scurtă care poate prezenta un interes special ca fibră de armare a materialelor compozite, a materialelor de fricţiune armate etc. Această fibră fosfatată se bazează pe un polimer cristalin si sintetic care se obţine pornind de la metafosfat de calciu şi sodiu.

Fibra fosfatată se manipulează şi se prelucrează uşor.

Ea are proprietăţi care dau materialelor compozite o stabilitate termică bună, o rezistenţă mare la tracţiune şi la flexiune, ameliorează finisările superficiale şi viscozitatea de topire a unor răşini; ea impune mai puţine specificaţii în privinţa orientării fibrelor la turnare prin injecţie şi conferă o uzură mai mică instalaţiilor.

Informations Chimie, nr. 272, mai 1986, p. 108.
L.B.

Direcţii de cercetare în domeniul îngrăşămintelor chimice

International Fertilizer Development Center (IFDC) cu sediul în S.U.A. are programe de îmbunătăţire a calităţii îngrăşămintelor chimice şi a practicilor de aplicare a acestora, programe care se desfăşoară la sediul firmei sau în diferite ţări, dispuse în toate continentele. Activitatea de cercetare, începută în anul 1974, a fost extinsă continuu, avîndu-se în vedere rolul esenţial al substanţelor fertilizante în creşterea producţiei agricole care, după aprecierile specialiştilor de la FAO, pot contribui la creşterea producţiei agricole cu 50—60%, mai ales în ţările în curs de dezvoltare.

În continuare, se prezintă unele dintre programele elaborate de IFDC care prezintă importanţă pentru conturarea evoluţiilor semnificative în domeniul cercetării şi dezvoltării industriei îngrăşămintelor chimice.

1. *Programul de cercetare în domeniul îngrăşămintelor azotoase* urmăreşte creşterea eficienţei acestui tip de produse fertilizante, care reprezintă 29 mil. t/an s.a., consumate în ţările în curs de dezvoltare şi unde, evident, orice posibilitate de reducere a pierderilor sau de creştere a eficienţei îngrăşămintelor chimice ar contribui la creşterea cantităţii de hrană sau la reducerea efortului financiar făcut pentru procurarea şi aplicarea îngrăşămintelor.

Ca urmare a programului de creştere, au fost preconizate următoarele soluţii de reducere a pierderilor de substanţă activă în timpul aplicării:

— utilizarea ureei supragranulate în culturile de orez;

— inhibarea îngrăşămintelor azotose împotriva degradării biochimice în sol prin utilizarea agenţilor de inhibare, a ureazei de tipul feniloxiamină substituită, ciclofosfenă, N-butiltiofosfotriamidă (NBTPTA) etc. Acest ultim agent de inhibare este mai eficace decît cel cunoscut sub denumirea de fenilfosfodiamidă (PPD).

Pierderile de N din îngrăşămintele azotoase se datoresc atît procesului de denitrifiere în sol, cît şi pierderilor mecanice, mai ales în cazul utilizării amoniacului ca substanţă fertilizantă. Deoarece solurile au capacităţi de absorbţie — reţinere pentru amoniac diferite, pierderile de substanţă activă au, evident, valori diferite de la un sol la altul. Dezvoltarea tehnicilor de măsurare a pierderilor de N prin volatilizare sau denitrifiere reprezintă un pas important pentru controlul acestor tipuri de pierderi.

În cazul terenurilor cultivate cu orez, rezultate bune în conservarea s.a. s-au obţinut prin utilizarea îngrăşămintelor chimice azotoase pe bază de ureoformaldehidă sau de sulfat de guaniluree. Utilizarea acestor tipuri de îngrăşăminte s-a dovedit a fi mai bună, ca efect asupra reducerii pierderilor de s.a., chiar decît atunci cînd se recurge la tehnica golirii apei de pe ogorul de orez cu o zi înaintea aplicării îngrăşămîntului chimic şi reinundare a treia zi după tratament.

În terenurile aride din Senegal, aplicarea ureei sub formă de granule de mari dimensiuni (supragranule sau USG), în cantitate de 100 kg/ha N a dus la obţinerea suplimentară a aproximativ 1 t porumb, comparativ cu utilizarea ureei granulate convenţional şi aplicată în aceeaşi doză. Aplicarea urei tip USG s-a făcut bucată cu bucată.

În zona mediteraneană, unde solul este bine structurat, ureea se dovedeşte a fi o sursă bună pentru azot, deoarece pierderile de N în sol nu depăşesc 10% (cînd îngrăşămîntul a fost aplicat sub formă de benzi sau s-a încorporat în sol, după aplicare.

În solurile umede (India, tropice etc.), bogate în ploi, pierderile de N din uree au fost de 29%. În acest caz, în mecanismul de pierderi, pierderile prin spălare cu apele de ploaie par a fi dominante; înlocuirea ureei cu azotat de amoniu duce la pierderi şi mai mari, verificîndu-se astfel, aserţiunea despre mecanismul predominant de pierdere.

a. Programul de creştere a eficienţei îngrăşămintelor azotoase. Creşterea eficienţei îngrăşămintelor chimice, raportată la conţinutul în substanţă activă este urmărită, în programele IFDC, atît prin modificarea geometriei substanţei fertilizante, cît şi prin condiţionarea acestora cu diferite substanţe chimice.

Ureea supragranulată poate fi introdusă mai adînc în sol (în orezăriile din Asia, unde s-au făcut experimentările) şi în special acolo unde se practică transplantarea orezului. Operaţia necesită multă manoperă, IFDC urmărind reducerea acesteia. Un dispozitiv simplu elaborat cu acest prilej (greutate 2,5 kg, cost 3—4 dolari), serveşte la marcarea terenului pentru a uşura transplantul (răsădirea) şi ca suport mobil pentru supragranulele de uree. Cu acest dispozitiv, manopera s-a redus cu 33% la aplicarea manuală, adîncă, a USG în sol.

În vederea trecerii la producţia industrială de uree tip USG, au fost testaţi următorii parametri:

— forma geometrică optimă (brichete, sferică etc.);

— pierderile mecanice de produs în timpul manipulării;

— condiţiile de depozitare în vrac;

— unghiul de taluz;

— rezistenţa mecanică în timpul depozitării şi vehiculării;

— rezistenţa la sfărîmare şi la lovire;

— aglomerabilitatea.

Dintre rezultatele experimentărilor, se reţin următoarele:

— condiţionarea ureei tip USG cu formaldehidă reduce procentul de granule sparte în timpul manipulării;

— condiţionarea sub formă de brichete favorizează procesul de prăfuire;

— condiţionarea sub formă lenticulară este optimă din punctul de vedere al depozitării şi manipulării;

— aglomerabilitatea nu prezintă importanţă pentru USG.

Ureea modificată chimic în scopul reducerii pierderilor în orezării a continuat să constituie o preocupare majoră a specialiştilor de la IFDC. În orezăriile din Filipine, pierderile de N din uree sînt mai mari de 50%. Plasarea granulelor de uree la o adîncime de 6—10 cm în sol pare a fi o tehnică eficientă pentru conservarea potenţialului de N al ureei, dar o asemenea aplicare este dificil de realizat.

O alternativă la această tehnică este inhibarea ureei împotriva procesului de degradare a s.a., fără a modifica tehnica de aplicare. Cercetările în acest domeniu

au fost efectuate de IFDC în colaborare cu Tennesse Valley Authority.

Inhibarea procesului de urează cu PPD este cea mai eficientă cale de a bloca conversia enzimatică a ureei la NH_3 în solurile umede sau inundate. Sporul de recoltă obținut cu uree inhibată cu PPD a fost cu 15—20% mai mare decît în cazul folosirii ureei neaditivate. În orezării, însă, PPD se degradează rapid; această degradare a format obiectivul unor cercetări amănunțite, începînd cu studiul comportării PPD în soluții apoase ce conțin regulatori-tampon pentru *p*H (de tipul ionilor fosfați). În aceste condiții, s-a constatat o reducere a procesului de degradare a ureei în soluții apoase cu *p*H slab acid (*p*H = 6,0). Dacă soluția devine mai acidă sau mai bazică, cantitatea de PPD ce se degradează crește rapid. Cînd PPD a fost introdus în sol, viteza de degradare a fost de 2—50 de ori mai mare decît se așteptă la un *p*H similar cu cel din laborator.

Degradarea biologică s-a dovedit a nu fi factorul major în cazul PPD, deoarece viteza de degradare nu a fost diferită în apa distilată sterilizată, față de solul nesterilizat; concentrația anumitor ioni din sol sau apă contribuie la degradarea PPD. Cercetările efectuate în prezența diferitelor săruri cristaline dizolvate în apa de contact cu PPD au dus la concluzia că utilizarea superfosfatului triplu și a sulfatului de cupru ca inhibitori de degradare a PPD măresc eficiența ureei pentru plantele din sol, făcînd-o mai puțin vulnerabilă la procesul de urează.

Noi inhibitori ai ureazei au început să fie studiați din 1985, evidențiindu-se clasa compușilor cunoscuți sub denumirea de fosfazene (de tipul P—N). Trei dintre compușii din această clasă (fenoxiamineciclofosfazene substituite) au dovedit capacitate de inhibare a procesului de urează în sol. Compușii înalt substituiți au o capacitate mai redusă de inhibare, dar o mențin pe o perioadă mai îndelungată de timp.

Inhibitorul ureazei de tip NBTPTA este foarte stabil în apa de irigație și acționează foarte bine ca inhibitor, reducînd drastic pierderile de N din uree. Compusul a fost brevetat de firma Allied Chemical Corp, ca inhibitor de urează și este mai eficient decît PPD. Cercetările asupra acestor teme vor continua la sediul central al firmei IFDC și în cîmpurile experimentale din zona tropicală, în sensul extinderii observațiilor asupra comportării inhibitorilor ureazei în condiții de sol.

b. Programul agronomic de cercetare a creșterii eficienței îngrășămintelor azotoase. Au fost supuse cercetării agronomice pierderile de s.a. din îngrășămintele azotoase și posibilitățile de a se controla aceste pierderi. Au fost studiate, îndeosebi, pierderile prin volatilizare și prin denitrifiere.

Volatilizarea amoniacului constituie urmarea procesului de pierdere a azotului din uree, prin intermediul amoniacului; pierderile de N datorate volatilizării NH_3 au fost mari cînd ureea s-a aplicat la suprafața solului. Cele mai multe pierderi au loc imediat după aplicare, dar procesul continuă mai multe săptămîni. Într-o serie de experimentări, pierderile de N (sub formă de ^{15}N) s-au situat între 5,3—10,4% în cazul încorporării ureei în sol și 34,2—46,9% cînd ureea a fost aplicată direct pe suprafața solului (sol tip mediu, pînă la ușor texturat).

Denitrifierea. Îngrășămintele chimice aplicate în sol sînt transformate (parțial), în condiții de oxidare, în nitrați (procesul de nitrifiere). Cînd debitul de oxigen din sol consumat de microorganisme depășește debitul de oxigen ce pătrunde în mod natural în sol, se creează condiții favorabile procesului de reducere a nitraților în produse gazoase de tipul NO_x, N (procesul de denitrifiere). Denitrifierea poate fi considerată mecanismul major pentru pierderile de N din sol cînd aportul de oxigen este limitat.

Umiditatea solului (ploaie, apa de irigație, inundarea orezăriilor) favorizează procesul de nitrifiere și denitrifiere, dar și alți factori sînt convergenți acestui proces. Astfel, *p*H-ul solului accelerează sau întîrzie procesul de nitrifiere: la *p*H = 5,5 nitrifierea devine foarte lentă sau încetează. Această observație este foarte importantă pentru identificarea solurilor cu potențial ridicat de nitrifiere și denitrifiere.

În cazul solurilor care accelerează procesul de nitrifiere, rata acestuia depinde de concentrația N ca ion amoniu, ceea ce sugerează că nitrifierea este o reacție de ordinul întîi, limitată de concentrația ionilor NH_4^+ în apa din sistemul solului.

A fost folosit la experimentări izotopul ^{15}N pentru a putea fi ușor izolat de azotul atmosferic și a se putea urmări exact procesul de denitrifiere. Metoda de analiză dezvoltată de specialiștii de la IFDC se referă la determinarea pierderilor de N și NO_x în care azotul se găsește sub forma de ^{15}N. Pentru determinarea N rezultat din procesul de denitrifiere, este folosită metoda arcului de înaltă tensiune, care permite redistribuirea izotopilor azotului și fixarea, apoi, a azotului sub formă de oxizi. Oxizii astfel formați sînt reduși la amoniac, din care izotopul ^{15}N se determină, în final, prin spectroscopie de masă. O metodolă similară este utilizată și pentru analiza NO_x ce rezultă din procesul de denitrifiere.

c. Programul îngrășămintelor azotoase aplicate în terenurile umede este realizat împreună cu Institutul Internațional de Cercetări pentru Orez (IRRI) și axat, în etapa 1985, pe identificarea și evaluarea strategiilor de control a pierderilor de N prin volatilizarea NH_3, strategii ce urmăresc creșterea cantității de îngrășăminte chimice pentru cultura orezului. Strategiile s-au referit la utilizarea aditivilor de control al solubilității, al inhibitorilor ureazei și la controlul apei de irigare.

Controlul solubilității îngrășămintelor cu azot a fost urmărit prin utilizarea îngrășămintelor ureoformaldehidice (5—10% *p*-formaldehidă).

Paralel cu testările în cîmp ale ureoformaldehidei, au fost efectuate și probe cu sulfat de guaniluree. S-a observat că adaosul de *p*-formaldehidă la uree reduce conținutul de NH_3 în apa de irigare (de inundare a terenului de orez) și, evident, sînt reduse și pierderile de NH_3 prin volatilizare.

Sulfatul de guaniluree este foarte eficace la reducerea cantității de NH_3 în apa de irigare. Influența acestor aditivi de control al solubilității ureei asupra sporului de recoltă este prezentată în tabelul 1. Testul martor, fără adaos de uree, a dus la obținerea a 2,9 t/ha față de cantitățile de orez de 4,3—5,8 t/ha obținute în prezența îngrășămintelor chimice pe bază de uree.

Tabelul 1

SPORUL DE RECOLTĂ LA OREZ OBȚINUT CU DIFERITE SORTURI DE UREE

Sursa de azot	Recolta obținută, t/ha, în prezența a:		
	58 kg, t/ha	87 kg, t/ha	116 kg, t/ha
Uree granulată	4,4	4,8	5,5
Uree supragranulată	4,9	5,6	5,8
Uree cu 5% *p*-formaldehidă	4,3	5,0	5,4
Uree cu 10% *p*-formaldehidă	4,3	5,0	5,5
Sulfat de guaniluree	4,8	5,1	5,5

Inhibitori de urează folosiți în condițiile terenurilor umede au dus la rezultatele din tabelul 2. A fost folosit inhibitorul de tip PPD.

Tabelul 2

EFECTUL ADAOSULUI DE PPD ȘI AL TIMPULUI DE APLICARE A ÎNGRĂȘĂMINTELOR CHIMICE ASUPRA CANTITĂȚII DE ^{15}N NERECUPERAT, LA 18 ȘI 28 DE ZILE DUPĂ APLICARE

Tratamentul solului	Timpul de aplicare, zile	Azot, ca ^{15}N, nerecuperat, % din total	
		după 18 zile	după 28 zile
Uree	18	35	34
Uree +1% PPD	18	16	18
Uree	28	16	20
Uree+1% PPD	28	8	6
Uree	38	12	8
Uree+1% PPD	38	0	2

Dozele de îngrășămînt chimic azotos au variat de la 0 kg/ha (cînd s-a obținut cantitatea de 3,9 t/ha orez), la 120 kg/ha (cînd s-a obținut 6,7 t/ha orez).

Controlul apei de irigare s-a făcut prin îndepărtarea (sau drenarea) apei de pe suprafața ogorului de orez (cîmpul de cultură) și împrăștierea (aplicarea) ureei pe solul saturat cu apă și apoi, reinundarea cîmpului. Aceasta este schema

cea mai cunoscută de aplicare a îngrășămintelor în culturile de orez.
Pentru creșterea eficienței îngrășămîntului chimic pentru plantele de cultură, specialiștii de la IRRI propun următoarea schemă modificată de aplicare: drenarea apei cu o zi înaintea împrăștierii îngrășămintelor chimice, aplicarea propriu-zisă și reinundarea incintei cu orez după 3 zile de la aplicare. Schema modificată este recomandată îndeosebi în cazul utilizării ureei ca atare, sau ureei cu 2% PPD. În acest ultim caz, aplicarea se face într-un strat cu înălțimea de 5 cm apă pe sol; variante ale procedeului se referă la aplicarea substanței fertilizante în mai multe reprize (N_1—N_3) ca, de exemplu, 2/3 din cantitatea de N ce trebuie aplicată s-a dozat la 18 zile după transplantarea orezului și 1/3 la 5—10 zile mai tîrziu (tabelul 3).

Tabelul 3

INFLUENȚA CONDIȚIILOR DE APLICARE A UREEI ASUPRA RECOLTEI DE OREZ

Tratamentul aplicat	Sporul de recoltă, t/ha
Uree+5 cm apă (N_1)	6,0
Uree+2% PPD+5 cm apă (N_2)	6,2
Uree pe sol saturat cu apă (N_3)	5,5

2. *Programele de cercetări în domeniul îngrășămintelor fosfatice* inițiate și conduse de IFDC sînt concentrate pe dezvoltarea și evaluarea tehnicilor prin care țările în curs de dezvoltare pot transforma resursele minerale proprii în îngrășăminte fosfatice cu costuri de producție reduse. Pentru aceasta, au fost promovate cercetări interdisciplinare privitoare la obținerea de informații despre tehnicile de prelucrare a minereurilor, despre procedeele de tratare acidă a minereurilor, metodele convenționale și neconvenționale de condiționare a îngrășămintelor fosfatice, mecanismele ce influențează reacția P cu solul etc.
Modificarea rocii fosfatice: În primul rînd, a fost urmărită eficiența economică a prelucrării rocii fosfatice în substanță activă, dîndu-se atenție: simplificării proceselor fizico-chimice de tratare a rocii, minimizării consumului de chimicale, și substituirii produselor chimice necesare tratării rocii cu alte produse disponibile pe piața țărilor în curs de dezvoltare.
S-a urmărit separarea impurităților din roca fosfatică, și anume a SiO_2 și a carbonatului de calciu, prin tehnica flotației. Astfel, o rocă fosfatică din India, care conține 18% P_2O_5, 15,5% SiO_2 și 35—38% $CaCO_3$ a fost supusă concentrării, prin tratarea suspensiei în cîmp magnetic, urmată de flotație în două trepte: cationic-anionic. În final, s-a ajuns la o concentrare a P_2O_5 în rocă de 27%; $CaCO_3$ a scăzut la 10%; randamentul recuperării P_2O_5 a fost de circa 75%.
Acidularea parțială a rocii fosfatice a format obiectul următoarei serii de experimentări. Au fost testate 14 surse diferite de minereuri și stabilită tehnologia de activare (parțială) cu acid sulfuric a rocii fosfatice. Pentru activare, s-au folosit acidul sulfuric, acidul fosforic și amestecul lor.
Tratarea rocii cu acid sulfuric se poate face în mai multe variante tehnologice, în funcție de gradul de mărunțire a rocii, ceea ce determină și costul operației. În tabelul 4, sînt înscrise costurile relative ale activării fosforitei (rocă cu conținut de fosfor), în funcție de gradul de mărunțire a rocii.

Tabelul 4

COSTURILE RELATIVE DE PRODUCȚIE A ACTIVĂRII FOSFORITEI CU ACID SULFURIC

Tipul rocii folosite	Cost relativ	Observații
Roca fosfatică extrasă din zăcămînt	1,0	
Rocă activată semigranulată	2,5	Comparabilă cu TSP
Rocă semigranulată, acidulată și granulată în final	3,0	
Rocă semigranulată, tratată cu acid sulfuric	1,8	
Idem, urmată de granularea finală	2,7	
Rocă granulată după acidulare cu acid sulfuric (o singură etapă)	2,6	

a. Studierea procesului de obținere a acidului fosforic pe cale umedă are ca obiectiv controlul temperaturii și sistemului de alimentare a reactorului. Instalația experimentală folosită de specialiștii de la IFDC utilizează ca materie primă roca fosfatică din Florida — S.U.A., procesul tehnologic fiind de tip dihidrat. Au fost testate calități diferite de rocă fosfatică, cu scopul obținerii unui acid fosforic filtrabil cu concentrația de 28—30% P_2O_5. După concentrarea finală, rezultă un produs cu concentrația de 52—54% P_2O_5.
În altă serie de experimentări, s-a stabilit ca sarcină să se ajungă — într-o instalație pilot — la o concentrație a acidului fosforic de 40—42%, direct, prin procedeul hemihidrat. Are loc o reducere a consumului energetic, iar acidul fosforic poate fi utilizat direct la fabricarea fosfaților de amoniu, fără concentrare ulterioară.
Îngrășămintele nitrofosfatice sînt interesante pentru țările în curs de dezvoltare, deoarece substanțele fertilizante de tipul NP și NPK pot fi obținute fără a se utiliza acid sulfuric: roca fosfatică reacționează cu acidul azotic, iar șlamul obținut este tratat cu amoniac pînă devine solid; $CaCO_3$ conținut în rocă se separă sub formă de $CaSO_4$ prin precipitare. Ionul SO_4^{2-} poate fi regenerat prin reacția gipsului cu carbonatul de amoniu; ca materii prime, se utilizează roca fosfatică, amoniacul, acidul azotic și dioxidul de carbon.
Produsul finit, de calitate standard, conține 26% N și 14% P_2O_5, cea mai mare parte din componentul fosfatic este solubil în apă. Acest procedeu este verificat într-o instalație pilot.
Îngrășăminte multicomponente (mixte) formează obiectul a două programe: programul granulării convenționale și programul granulării compacte. În cazul granulării convenționale, materiile prime și intermediare (solide, lichide și gazoase) sînt combinate în prezența unei faze lichide, pentru a se obține un produs finit omogen calitativ și condiționat sub formă de granule. Cu excepția granulării direct din topitură, în celelalte tehnici de condiționare este necesară prevederea unei faze de uscare, pentru îndepărtarea umidității din amestec.
Au fost simulate mai multe variante de granulare, ca, de exemplu:
— granularea inițială a rocii fosfatice;
— acidularea parțială a rocii fosfatice brute, extrase din mină și obținerea produselor finite de tipul mono-și diaminofosfații (DAP și MAP) granulați final;
— obținerea unor îngrășăminte de tipul NPK și NP granulate convențional;
— obținerea unor îngrășăminte de tipul SSP și TSP de tip standard.
Experimentările au avut loc într-o instalație a cărei capacitate a variat de la 20 la 1 000 kg/h; concomitent, s-au studiat și condițiile de operare în siguranță a instalațiilor tehnologice, cînd sulful nativ este introdus în amestec de substanțe fertilizante. Instalația folosită pentru studierea acestei faze a fost un amestecător în pat fluidizat, utilaj mai puțin eficient energetic decît alte tipuri de amestecătoare, dar incomplet cunoscut, ca performanțe, la utilizarea fabricării îngrășămintelor mixte.
Granularea compactă este obținută prin presarea minereului fosfatic sau al materialului finit, solid și dezintegrarea acestuia. După această fază, se sortează materialul, se reciclează fracțiunea supradimensionată: consumul de energie este redus, deoarece lipsesc, din întreg procesul tehnologic, fazele de uscare și răcire a produsului.
La nivel de laborator, s-a realizat o gamă largă de compactări de materiale, atenția concentrîndu-se asupra produsului de tip SSP (etapa de cercetare 1985). Datorită conținutului de umiditate reziduală și aciditații libere, SSP devine tixotropic, fiind dificil de introdus în compactor. S-a evitat acest fenomen prin tratarea produsului cu amoniac (4—5% din masa SSP), după care, faza de granulare nu mai prezintă dificultăți la operare.
Cercetările agronomice conduse în scopul testării comportării solului și a culturilor la acțiunea îngrășămintelor chimice fosfatice (diferite ca sortimentație, solubilitate, formă de condiționare etc.) au fost organizate la sediul central al firmei IFDC și în unități agronomice din America Latină, Asia și Africa. Rezultatele obținute sînt încurajatoare pentru promovarea fosforitei activate și a îngrășămintelor granulate prin compactare ca substanțe fertilizante în agricultură.

3. *Cercetări în domeniul îngrășămintelor chimice cu sulf.* Temele predominante în programele de cercetare în domeniul îngrășămintelor chimice pe bază de sulf au fost următoarele:
— manipularea îngrășămintelor chimice pe bază de sulf;
— corectarea deficitului de sulf din sol (sortimentație optimă);
— studiul mecanismului de transformare a sulfului în sol;
— pierderile de sulf în sol: cauze și soluții de diminuare a pierderilor.
În experiențele efectuate în condiții de seră, a fost folosită — ca substanță fertilizantă — ureea acoperită cu sulf în topitură, îndeosebi la culturile de orez. În același timp, investigații amănunțite s-au referit la cunoașterea cantității de sulf rezidual (ca sulf elementar) introdus adînc în sol, în cazul culturilor de orez și orez/porumb.
Rezultatele au dus la concluzia că gipsul încorporat în uree și sulful elementar depus pe suprafața ureei au o eficacitate egală privită prin sporul de recoltă. Sulful elementar introdus adînc în sol (amestecat cu uree) nu este eficient, bănuindu-se o întîrziere mare a procesului de oxidare a sulfului. La recolta următoare de orez sau porumb, sulful introdus adînc în sol devine activ și eficace.
Pierderile de sulf elementar în sol sînt reduse, sulful se pierde sub formă de sulfat; ca dezavantaje, însă se remarcă faptul că sulful elementar este mai greu de asimilat de plante decît sulful sub formă de sulfați (fosfogips, de exemplu). Experimentările în cîmp (în vestul Africii) au dus la rezultate diferite, în funcție de calitatea solului și regimul pluviometric al zonei. În Niger, de pildă, la cultura porumbului, rezultatele, ca spor de recoltă, au fost egale în cazul folosirii sulfului elementar și fosfogipsului. Dacă sulful elementar a fost folosit ca substanță fertilizantă, sporul de recoltă a reprezentat 55% față de recolta nefertilizată (martor).
4. *Contribuția IFDC la reușita programelor naționale de creștere a producției agricole prin utilizarea îngrășămintelor chimice lichide* este concretizată prin studii în domeniul distribuirii îngrășămintelor lichide, comercializării lor, servicii agrotehnice, instruirea personalului în cadrul transferului de tehnologie, studii socio-economice în legătură cu fabricarea-utilizarea îngrășămintelor chimice, proiecte de instalații industriale, asistență tehnică acordată țărilor în curs de dezvoltare etc.
În cadrul acestor activități, IFDC este implicat într-un program comun al guvernului R. P. Ungare și al Băncii Mondiale pentru îmbunătățirea producției agricole și creșterea aportului acesteia la venitul național. Subordonat acestui program, IFDC ajută la realizarea a 10 instalații de îngrășăminte chimice lichide de tip multicomponent. Realizarea acestor instalații va implica eforturi financiare de 491,3 mil. Ft (sau echivalentul a 9,3 mil. dolari S.U.A.) și va asigura substanțe fertilizante pentru o suprafață agricolă de 350 mii ha.
Analizele economice efectuate pe această temă preconizează să se obțină un beneficiu anual de 234,8 mill. Ft (sau 4,4 mil. dolari S.U.A.) provenit din sporul de recoltă. Acest spor este rezultatul unei distribuții mai uniforme a îngrășămintelor chimice, al disponibilității substanței nutritive sub formă lichidă, care contribuie la metabolizarea mai rapidă și eficientă a acesteia în sol; al reducerii gradului de compactizare a solului, îngrășămintele de tip multicomponent aplicîndu-se, în general, o singură dată, spre deosebire de tipurile monocomponente care necesită aplicații individuale.

International Fertilizer Development Center: Annual Report, 1985, p. 1.

G.M.

cooperare-dezvoltare

Societatea spaniolă Tehnicas Reunidas va construi pentru societatea greacă Hellenic Aspropyrgos Refinery S. A. o instalație pentru producerea MTBE, care va avea o capacitate de 63 000 t/an. Instalația necesită o investiție de aproximativ 15 mil. dolari și va intra în funcțiune în acest an.

Informations Chimie, nr. 270, mar. 1986, p. 71.

L.B.

Societatea CdF Chimie din Franța construiește la Channelview, Texas, o instalație pentru producerea rășinilor din petrol-Norsolene. Ea va avea o capacitate de 10 000 t/an, va intra în producție în acest an și va utiliza procedeul pus la punct de CdF Chimie. Aceste rășini se utilizează pentru adezivi, cauciucuri și cerneluri.

Informations Chimie, nr. 270, mar. 1986, p. 71.

L.B.

Societatea Tecnimont, o filială a Societății Montedison, a semnat un contract cu societatea Techmashimport din U.R.S.S. în valoare de 40 mil. dolari. Acesta include ingineria, materialul și asistența pentru construirea unei instalații cu o capacitate de 10 000 t/an policarbonați. Instalația bazată pe o tehnologie sovietică va intra în funcțiune în anul 1989.

Informations Chimie, nr. 270, mar. 1986, p. 72.

L.B.

În nordul Greciei la Thessaloniki, societatea Eko Chemicals va reamenaja instalația de producere a amoniacului cu o capacitate de 120 000 t/an. Această instalație, care a intrat în funcțiune acum 20 de ani, necesită schimbări în proiectul de bază, pentru a se obține o reducere a consumului de energie. Reamenajarea este estimată să coste 8—10 mil. dolari și instalația este prevăzută să intre în producție peste 2 ani și jumătate.

Fertilizer International, nr. 240, dec. 1986, p. 8.

L.B.

Societatea Berzelius Metallhuetten — Gesellschaft din R. F. Germania va extinde capacitatea de producere a acidului sulfuric de la Stolberg. Instalația existentă, proiectată și construită de societatea Lurgi GmbH și care funcționează din anul 1981, a utilizat pînă în prezent procedeul de absorbție simplă pentru producerea acidului sulfuric. Societatea a planificat să treacă din anul 1989 la utilizarea procedeului cu absorbție dublă, pentru a produce H_2SO_4 într-o instalație nouă, cu o capacitate de 80 000 t/an, în comparație cu capacitatea actualei instalații, de 45 000 t/an.

Sulphur, nr. 187, nov.-dec. 1986, p. 12.

L.B.

În Canada, Societatea Canterra Energy Ltd. va construi o instalație pentru recuperarea sulfului la instalația Ram River din Alberto. Instalația va utiliza procedeul cu flotare rece, pentru a recupera 300 t/zi sulf.

Sulphur, nr. 187, nov.-dec. 1986, p. 13.

L.B.

În S.U.A., în apropiere de Houston, societatea Ethyl Corp. construiește o instalație pentru producerea siliciului policristalin cu o capacitate de 1 000 t/an, cu posibilități de creștere pînă la 3 000 t/an. Instalația va costa 45 mil. dolari și va intra în producție în anul 1987. Piața siliciului policristalin, care a reprezentat în anul 1985 5 500 t, crește cu 15—20% /an fapt pentru care numeroși producători își măresc capacitățile de producție.

Informations Chimie, nr. 270, mar. 1986, p. 72.

L.B.

Societatea Zimmer construiește în R. P. Chineză, la Yizheng, o instalație pentru producerea poliesterilor care va cuprinde 3 linii de producție, cu o capacitate de 1 600 t/zi. Contractul privind instalația aceasta este în valoare de 360 mil. dolari și cuprinde Know-how-ul, ingineria, echipamentul și instalațiile-anexe pentru 2 linii. Prima linie este deja

în funcțiune, iar a doua va intra în funcțiune în anul 1987.

Informations Chimie, nr. 270, mar. 1986, p. 27.

L.B.

Societatea Interox a lansat un program important de investiții pentru reconstruirea instalației de producere a apei oxigenate de la Warrington, distrusă de un incendiu în anul 1984, precum și pentru dezvoltarea și modernizarea altor instalații. O nouă instalație, cu o capacitate de 50 000 t/an H_2O_2, este în curs de construcție tot la Warrington. La Jemappe, în Belgia, a investit 300 mil. F.B. într-o extindere și 350 mil. F. B. sînt consacrate ameliorării securității instalațiilor. Cînd acest program va fi terminat, societatea Interox va dispune de o capacitate totală de 350 000 t/an H_2O_2.

Informations Chimie, nr. 271, apr. 1986, p. 102.

L.B.

În Norvegia, la rafinăria Kristiansand, societatea Falconbridge Nikkelverk Aktieselskap va construi o instalație pentru producerea acidului sulfuric, cu o capacitate de 240 t/zi. Ea va utiliza bioxidul de sulf de la topitoriile de nichel și cupru ale rafinăriei și procedeul cu contact dublu al societății Monsanto.

Sulphur, nr. 187, nov.-dec. 1986, p. 12.

L.B.

Secția Petrochimie et Plastique a societății ICI a investit 6 mil. lire pentru a mări capacitatea instalației de acid tereftalic de la Wilton cu 30 000 t/an; capacitatea actuală a instalației este de 450 000 t/an. Extinderea va intra în funcțiune în acest an.

Informations Chimie, nr. 271. apr. 1986, p. 103

L.B.

brevete

COMPOZIȚII FUNGICIDE

Brevet R.S.R. nr. 89310

Invenția se referă la compoziții fungicide destinate combaterii unor boli, în viticultură, pomicultură, legumicultură. Compozițiile conform invenției au ca substanță activă 40—70% oxiclorură de cupru, ca agenți de condiționare și stabilizare 1,2—2,72% moliftan (lignosulfonat de sodiu), 1,5—2,5% dispersil (sarea de sodiu a acidului dinaftilmetansulfonic), 3,4—4,8% polietilenglicol cu masa moleculară 200, 1—2% alcool polivinilic, 0,5—1% alcool etilic, 0,5—1% clorură de calciu, 0,0—0,5% *p*-formaldehidă, iar ca suport, 0,0—10,5% caolină și 39—40% apă, procentele fiind date în greutate.

Compozițiile respective prezintă următoarele avantaje:

— nu necesită la preparare consumuri ridicate de energie;
— sînt ușor de preparat și nu necesită instalații speciale;
— se reduce consumul de cupru nerecuperabil în agricultură;
— se pot aplica cu volume reduse de apă.

Dosar nr. 114529
Data înregistrării: 14.05.1984
Data publicării: 15.03.1986
Int. Cl.[3]: A01N59/20

Solicitant: Institutul de Cercetare, Inginerie Tehnologică, Proiectare și Producție pentru Industria Anorganică și Metale Neferoase, București.
Titular: Intreprinderea Chimică, Turda, județul Cluj.

PRODUS FOLOSIT ÎN TRATAMENTUL UNOR DERMATOZE

Brevet R.S.R. nr. 88838

Invenția se referă la un produs folosit în tratamentul unor dermatoze, condiționat sub formă de unguent, în scopul aplicării în eczeme hipercheratozice marcate și localizate, neurodermite, psoriazis, ichtioze, forme cretacee de lupus eritematos, epidermofiții cheratozice, veruci plane și unele forme de acnee.

Produsul, conform invenției, este constituit din 3—40% uree și 3—5% hidrolizat de colagen, încorporate într-o bază de unguent adecvată.

Produsul prezintă următoarele avantaje:

— calitatea superioară a preparatului, datorită asocierii ureei cu hidrolizatul de colagen în proporțiile propuse, înglobate într-o bază de unguent, care cedează ușor principiile active realizînd în același timp o remanență în derm, astfel încît cele două principii active să-și exercite efectul terapeutic;
— baza de unguent are proprietăți emoliente și de hidratare a epidermei;
— preparatul este ușor de administrat prin aplicații locale;
— nu are efecte toxice sau alergizante și nici alte efecte.

Dosar nr. 112652
Data înregistrării: 25.11.1983
Data publicării: 31.03.1985
Int.Cl.[3]: A01K31/13// A61K31/04

Solicitant: Institutul de Cercetării Chimico-Farmaceutice, București
Titular: Intreprinderea de Antibiotice, Iași.

MEDICAMENT PENTRU TRATAMENTUL PIODERMITELOR

Brevet R.S.R. nr. 88712

Medicamentul pentru tratamentul piodermitelor, sub formă de emulsie tip ulei—apă, este constituit din 1—2% lactobionat de eritromicină, 0—10% extract fluid de Calendula, 20% ulei de parafină, 4,4% stearină, 1,55—2,66% trietanolamină și pînă la 100% nipagin și nipasol, ca soluție conservantă, procentele fiind date în greutate.

Emulsia conform invenției prezintă avantaje prin faptul că are o penetrație rapidă, ușurință la administrare, lipsa unor fenomene alergice și, deci, o eficacitate terapeutică superioară.

Dos. nr. 113978
Data înregistrării: 19.03.1984
Data publicării: 28.02.1986

Int. Cl°.: A61K9/06
Titular: Intreprinderea de Produse Cosmetice „Nivea", Brașov.

Conversia microbiană

C. Cercetări de avangardă

Ca un reflux şi totodată ca un reflex de apărare al marilor investiţii făcute în diferite biotehnologii, primelor aplicaţii le-au urmat cercetările de dezvoltare. Acestea urmăreau eliminarea tuturor factorilor neeconomici care acţionau cu urmări negative asupra noilor biotehnologii. Totodată, se urmărea amplificarea la maximum a eficienţei acestor biotehnologii şi atenuarea pînă la eliminare a inconvenientelor lor, deci rentabilizare maximă. Dar acest lucru nu se putea realiza decît cu preţul unui control foarte detaliat şi ferm al proceselor care stăteau la baza biotehnologiilor care urmau să fie îmbunătăţite. Controlul, sau mai exact realizarea condiţiilor celor mai favorabile instaurării autocontrolului în biosistemele care realizau procesele de bioconversie nu se putea realiza decît pe calea cunoaşterii aprofundate a structurii acestor sisteme. Astfel, s-a ajuns în unele ţări la o cercetare foarte activă a fenomenelor care se desfăşoară în decursul proceselor de bioconversie. În S.U.A., cercetărilor curente li s-au adăugat cercetări fundamentale consacrate aceloraşi procese, care au dus la estomparea diferenţelor dintre cercetarea aplicativă şi cea fundamentală. În S.U.A., s-au realizat pînă în 1984, nouă asemenea proiecte de cercetare fundamentală amplasate la Huntsville (Alabama Pasadena (California), Urbana (Illinois), Amberst (Massachusetts), Columbia (Missouri), Albany (New York), Ithaca (New York), Syracuse (New York). Programul de cercetare al staţiunii Huntsville îşi propune evaluarea supravieţuirii microorganismelor cu potenţial patogen (sau potenţiale patogene) în condiţiile digestiei metanogene. S.U.A. este un stat cu una dintre cele mai drastice legislaţii sanitare şi de protecţia mediului. Programul de cercetare a început în 1982 şi este susţinut în mod integral de către Departamentul de Ştiinţe Biologice. Cercetarea este realizată de Universitatea din Alabama (în Huntsville). A devenit evident faptul că apele reziduale pot fi utilizate pentru producerea metanului. Din această cauză, au fost realizate studii extensive asupra organismelor metanogene, condiţiilor digestiei metanogene, utilizării substraturilor etc. Deoarece s-a presupus că anumite microorganisme patogene prezente în materialul de alimentare nu ar supravieţui în condiţiile unui fermentator, s-a acordat puţină atenţie supravieţuirii acestor tipuri de organisme în condiţiile activităţii fermentative din bioreactoarele în plină funcţionare. Bioreactoarele care încep prin a fi alimentate cu dejecte şi sînt apoi menţinute în funcţionare cu resturi celulozice au constituit modelul experimental al acestui tip de cercetări. Acestor bioreactoare metanogene în regim activ de funcţionare li s-au adăugat cantităţi numeric cunoscute de celule viabile de diferite microorganisme cum ar fi *Candida albicans*, *Serratia marscescens* şi *Salmonella typhimurium*, obţinute prin cultivare peste noapte. Apoi, s-au determinat coeficienţii de supravieţuire. Aceştia au fost reduşi, aşa cum reiese din scăderile de la 10^{14} (celule/ml) la timpul zero pînă la 10^{3}/ml în ziua a treia pentru *S. marcescens*, pentru *S.typhimurium*, se constată o situaţie similară, în timp ce pentru *C. albicans* apare o situaţie net mai bună (reducerea de la timpul zero — 10^{6} celule/ml la ziua a noua — 10^{4} celule/ml fiind foarte slabă). Se subliniază faptul că producţia metanogenă a fost maximă în timpul efectuării experimentelor de supravieţuire. Prima concluzie este că supravieţuirea unei populaţii microbiene (în acest caz patogenă) depinde în mod hotărîtor de poziţia taxonomică a respectivelor microorganisme. După cum reiese din experienţe, populaţiile bacteriene *(S. marcescens* şi *S. typhimurium)* sînt drastic eliminate într-un interval scurt de timp (3 zile) în timp ce levurile *(C. albicans)* au numai o foarte slabă atenuare (10^{-6} la 10^{-4}), de fapt, un şoc de instalare. Pentru levuri, se poate vorbi, de o instalare pe mediu (9 zlie). Raportul de regresie/unitate de timp este caracteristic în cele 2 situaţii pentru tipul de fenomen $10^{14}/10^{3}$/3 zile (adică o scădere de 10^{11} celule/3 zile practic scăderea cu 4 ordine de mărime/zi) pentru bacterii şi $10^{6}/10^{4}$/9 zile (adică 10^{2}/9 zile practic 0,2 ordine de mărime/zi) pentru levuri. Aceste date reflectă diferenţa de poziţie taxonomică dintre cele 2 categorii şi se explică, în general, prin faptul că procesele bacteriene se dezvoltă, de obicei, la *p*H-uri ridicate, *p*H-urile scăzute fiind restrictive, în timp ce pentru levuri şi fungi situaţia este inversă. Prin excepţie, în cazul fermentaţiei metanogene (o fermentaţie bacteriană) procesul nu numai că are loc la *p*H mai scăzut, dar are şi o fază distinctă, caracterizată tocmai prin această situaţie — faza acidogenă. În acest fel, populaţiile bacteriene implicate în metanogeneză exclud celelalte populaţii bacteriene, cu aceeaşi armă cu care le elimină levurile şi fungii antagonicii lor cei mai caracteristici. Folosirea unui asemenea procedeu favorizează instalarea levurilor şi fungilor (biotehnologiile întemeiate pe cocultură sau cultivare succesivă mono sau bifazică exploatează din plin acest fenomen de toleranţă), lipsind bacteriile de principala lor armă, *p*H-ul ridicat. Chiar dacă evoluţia paralelă este avantajoasă în aparenţă, antagonismul persistă, eliminarea bacteriilor (poziţie evolutivă inferioară) fiind normală. Este naturală folosirea unui alt mijloc de apărare (producţia de antibiotice specifice, cu acţiune antiluverică). Chiar şi în această situaţie, levura se instalează, dar incompetenţele metabolice o împiedică să-şi adjudece biotopul. Precizarea în detaliu a acestor aspecte ale relaţiilor care se stabilesc în dinamica populaţiilor microbiene va determina progrese substanţiale în domenii, ca: fermentaţia metanogenă raportul fermentaţiei metanogene cu flora patogenă, producţia antibioticelor antimicotice şi mecanismele patogeniei micotice, precizarea relaţiilor de antagonism, toleranţă prin substrat etc. La Pasadena (California), se efectuează studii de genetica anaerobilor, domeniu care depăşeşte sensibil prin amplitudine şi adîncime simpla problemă a ameliorării fermentaţiei metanogene. Se urmăreşte realizarea mai multor transferuri de gene la mai multe bacterii metanogene (sau de alt tip), în scopul realizării unor noi microorganisme cu performanţe superioare. Această cercetare se realizează la Institutul Tehnologic California, Laboratorul de Propulsie Reactivă (Jet Propulsion Laboratory). Cercetarea include, printre altele, manevre genetice cu *Methanococcus voltae* şi *Methanobacterium thermoautotrophicum*. Schema generală prezentată constă în iradierea cu doze adecvate de radiaţii ultraviolete şi gama ca principali agenţi mutageni. Pe această cale, se obţin mutanţi auxotrofi cu diferite caracteristici, dintre care sînt reţinuţi cei convenabili. Pentru *M. voltae* au fost izolaţi doi asemenea mutanţi care au fost ulterior cercetaţi din punctul de vedere al rezistenţei lor la brometan sulfonat ($Br—CH_2—CH_2—SO_3^-$) şi 5, metiltriptofan. S-a realizta apoi combinaţia dublu mutantă a celor două microorganisme, astfel încît hibrizii cumulează cele două rezistenţe pornind de la una şi dobîndind-o pe cealaltă spre a realiza secvenţa de stabilitate metabolică maximă. Aceste mutante, precum şi multe altele au fost supuse experienţelor de transformare genetică şi altor tipuri de încrucişări, numărul enorm de variante de microorganisme obţinut fiind supus ulterior selecţiei pentru stabilirea celui mai puternic agent de biotransformare. S-a iniţiat şi se desfăşoară o cercetare sistematică a bacteriofagilor bacteriilor metanogene. Problema generală a stabilităţii unei populaţii bacteriene impune cu necesitate şi cunoaşterea rezistenţei la atacul fagilor respectivi. Definind capacităţile unei specii din acest punct de vedere, se evalua corect unul dintre cei mai importanţi factori de risc ai unui proces biotehnologic în care se foloseşte un agent de bioconversie bacterian. Prin studierea fagilor, a fost realizat, cu mulţi ani în urmă, un sistem de scheme de identificare de mare precizie şi utilitate practică, avînd o valoare toxonomică indiscutabilă, deoarece baza acestei metodologii este de fapt metabolică. Acest proiect de cercetare de la Urbana este realizat la Universitatea din Illinois, Departamentul de Microbiologie, şi urmăreşte realizarea, cu mijloace genetice, a unui sistem degradativ al polizaharidelor în bacteria *Bacterioides*, adică o modificare a metabolismului general în sensul, cel puţin, al amplificării unei tendinţe metabolice pînă la limita sa superioară. Autorii cercetării au ales genul *Bacterioides*, care realizează degradarea unor mari cantităţi de polizaharide. *Bacterioides* posedă un potenţial de bioconversie remarcabil de ridicat, mai ales sub raportul specificităţii de substrat care este foarte redusă. În acest fel poate constitui obiectul bioconversiei sale un număr foarte mare de polizaharide, fără ca acest lucru să fie împiedicat de cerinţa strictă pentru un singur

tip de polizaharid. Este vorba de fapt despre ereditatea extracromozomială. Cercetarea își propune, instalarea în citoplasma bacteriei a unor plasmide chimice care să conțină o plasmidă *Bacterioides* criptică și un marker selectabil de la *E. coli*. În acest fel, instalarea și fiziologia plasmidei vor putea fi urmărite prin intermediul markerului de *E.coli*. Printre cele mai promițătoare realizări în această direcție, se numără sinteza plasmidei chimerice *pEGl* realizată prin fuziunea plasmidei criptice de *Bacterioides* (din *Bacterioides eggerthii B* 8—51) cu plasmida *pBR* 328 din *E. coli*. Această plasmidă chimerică a fost folosită pentru a testa un număr de procedee de transformare bacteriană, inclusiv captarea spontană, șocul calcic (mai exact, șocul ionic calcic) și sferoplastia. Receptorii plasmidici conțineau nu numai materiale din tulpină *B* 8—51 ci și din alte specii de *Bacterioides calonic*. Nu au putut fi detectate forme transformate. În aceste condiții aplicarea în cadrul unei biotehnologii comportă un grad ridicat de siguranță pentru procesul care ar folosi asemenea microorganisme. De asemenea, s-au făcut încercări de transferare a plasmidei *pEGl* de la *E. coli* la *Bacterioides*. Plasmidele *P* de *E. coli* mobilizează cu frecvență mare plasmidele *pEGl* de la *E. coli* la *E. coli* în condiții atît aerobe, cît și anaerobe (implicațiile pentru eventualele biotehnologii fiind desigur dintre cele mai favorabile). Totuși, la amestecul, în diferite condiții, al celor două bacterii *(Bacterioides* și *E. coli)* nu s-au observat fenomene de transconjugare. Deoarece markerii selectabili pe plasmida *pBR*-328 nu ajung la exprimare fenotipică în *Bacterioides* (și urmărirea în genotip ar fi totuși dificilă), a fost clonat ADN dintr-o bacterie înrudită, *Bacterioides fragilis*. Acest ADN a fost inserat plasimidei *pEGl* și a fost sintetizată o nouă plasmidă — *pEG* 100. Apoi, a fost izolat un auxotrof adecvat de *B.fragilis* care a servit drept receptor plasmidei *pEG*-100, ambele plasmide fiind apoi folosite pentru testarea diferitelor procedee de transformare și condiții de conjugare. S-a pus la punct o metodă pentru identificarea (și păstrarea) și clasificarea mutanților și izolatelor naturale de *Bacterioides colonic* prin clonarea fragmentelor de ADN. Această metodă este de o mare eficacitate, deoarece alternativa era aplicarea criteriului fenotipic. Se poate spune, referitor la cele două cercetări, că se constată o orientare pronunțată către studierea agentului de bioconversie ca element decisiv al noilor biotehnologii. Acest fapt derivă din experiența industrială a multor biotehnologii, care au debutat cu o eficiență superioară tehnologiilor convenționale dar mult sub limita maximă a posibilităților de exploatare a sistemelor vii. Evoluția ulterioară a biotehnologiei ca știința, așa cum reiese din cercetările de avangardă, va trece prin cunoașterea tot mai aprofundată a structurii și legilor sistemelor vii, biotehnologia antrenînd o dezvoltare impetuoasă a unor ramuri ale biologiei.

* * * Internat. Biotech. Directory, 1984.

M.Z.

INSTITUTUL POLITEHNIC—BUCUREȘTI
FACULTATEA DE TEHNOLOGIE CHIMICĂ,
organizează la București, în zilele de 22—23 octombrie 1987,

a V-a Conferință de chimie și inginerie chimică, cu tema: „PERFECȚIONAREA ȘI MODERNIZAREA TEHNOLOGIILOR DIN INDUSTRIA CHIMICĂ ȘI PETROCHIMICĂ, REZULTATE ALE VALORIFICĂRII CERCETĂRII ȘTIINȚIFICE ȘI PROMOVĂRII PROGRESULUI TEHNIC".

În vederea întocmirii programului, vă rugăm să trimiteți, pînă la 1 iulie 1987, titlul și un scurt rezumat al lucrării, precum și adresa exactă a autorilor.

Comitetul de organizare: Institutul Politehnic—București, Facultatea de Tehnologie Chimică, Splaiul Independenței 313, București, sector 6, cod 77703 (în atenția prof. dr. Emilian Angelescu).

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Modele de cîmpuri de forţă moleculară şi utilizarea lor în spectroscopia vibraţională. Se prezintă conceptele existente pînă acum asupra naturii cîmpurilor de forţă intramoleculare şi a fundalului lor fizic. O scurtă caracterizare a cîmpurilor de forţă individuale este urmată de descrierea posibilităţilor utilizărilor lor în spectroscopia de vibraţii. În afară de unele utilizări tradiţionale, se relevă noi domenii de utilizare, care rezultă din cunoştinţele noastre actuale cu privire la cîmpurile de forţă transferabile, pe de o parte, şi din combinarea crescîndă a metodelor chimice convenţională şi cuantice, pe de alta. Sîntem menţionate posibilele dezvoltări ale acestui subiect, în viziunea autorilor, şi anume: studiul detailat al sistemelor moleculare cu mai multe grade de libertate, cum sînt macromoleculele biologic relevante, corpurile solide cu un mare număr de elemente constituente în celula elementară (de exemplu zeoliţii) şi amestecurile de substanţe.

BÖHLIG, H., GEIDEL, E. şi GEISELER, G., Z. Chem., **26**, nr. 11, noiem. 1986, p. 389—396.

A.W.

Proprietăţile atomice şi reactivitatea carbenelor. Proprietăţile atomilor dintr-un număr de carbene şi sililene substituite furnizează o bază pentru înţelegerea stabilităţilor relative a stărilor singlet şi triplet de cea mai joasă energie şi, de asemenea, a diverselor reactivităţi chimice. Teoria atomilor din molecule defineşte toate proprietăţile atomilor, inclusiv energia lor. În această lucrare s-a constatat că atomii de carbon sau de siliciu metilenici sînt, din punct de vedere energetic, foarte stabili în starea de triplet a fiecărui sistem, pe cînd liganzii sînt mai stabili în starea de singlet corespunzătoare. De asemenea s-a constatat că populaţiile electronice medii ale atomilor de carbon şi de siliciu sînt mai ridicate în stările de triplet. În sistemele în care atomii de carbon sau de siliciu poartă sarcină negativă, ca în $CHNH_2$, CF_2 şi SiH_2, excesul în transferul de sarcină la liganzii mai electronegativi în starea de singlet are ca efect, mai degrabă stabilizarea liganzilor decît destabilizarea atomului central.

DOUGALL, P.J. şi BADER, R.F.W., Can. J. Chem, **64**, nr. 8, aug. 1986, p. 1496—1508.

T.S.

Efectul geometriei asupra proprietăţilor termodinamice ale sistemelor micelare: oxizi de trialchilamină în apă. S-au măsurat volumele molare aparente, capacităţile calorice, entalpiile relative şi compresibilităţile isentropice ale oxizilor de trialchilamină simetrici şi ai oxizilor de ciclohexildimetilamină în apă, la 25°C. Datele au fost analizate în majoritatea cazurilor prin intermediul unui model al acţiunii masei dezvoltat anterior [J. Phys. Chem., 87, 1397 (1983)] pentru sisteme micelare. Oxidul de trimetilamină nu prezintă o micelizare evidentă, în timp ce cei trei membri apropiaţi ai seriei omoloage şi oxidul de ciclohexildimetilamină formează agregate cu un număr de agregare relativ scăzut. Datele termodinamice au fost comparate cu cele ale oxizilor aminici simetrici pentru a studia efectul geometriei asupra proprietăţilor micelare. Proprietăţile termodinamice ale solviţilor în regiunea premicelară demonstrează o aditivitate de grup foarte bună, care este independentă de geometrie.

CARON, G., GELINAS, N., şi DESNOYERS, J.E., Can. J. Chem., **64**, nr. 8, aug. 1986, p. 1573—1580.

T.S.

Adsorbţia oxoacizilor de fosfor pe oxid de titan (IV) hidratat, într-o soluţie apoasă. A fost studiată activitatea oxidului de titan (IV) pentru adsorbţia unor oxoacizi de fosfor în soluţie apoasă. Activităţile adsorbtive ale altor absorbanţi, cum sînt alumina şi carbonul activ, au fost de asemenea investigate, dar activităţile lor sînt mult mai slabe decît aceea a oxidului de titan (IV) hidratat. S-a constatat că acest oxid manifestă cea mai mare activitate pentru adsorbţia fosfinatului $(H_2PO_3^-)$ şi fosfatului $(H_2PO_4^-)$, pe cînd fosfinatul $(H_2PO_2^-)$ este adsorbit în mică măsură. Adsorbţia fosfonatului şi fosfatului este mai eficientă decît cea a Cl^- şi SO_4^{2-} şi depinde remarcabil de *p*H-ul soluţiei; cantităţile de fosfonat şi fosfat sînt în jur de 0,6 mmol/g adsorbant, la aproximativ *p*H = 2, descrescînd apoi la creşterea valorilor de *p*H. Ecuaţia de adsorbţie Langmuir este aplicabilă la *p*H-uri 2 şi 7. Adsorbţia monomoleculară a fosfonatului, sau adsorbţia maximă, a fost calculată a fi 0,88 (la *p*H = 2) şi 0,28 $mmol.g^{-1}$ (la *p*H = 7). La aceste valori de *p*H ale soluţiei, cantitatea de fosfonat adsorbit se modifică numai puţin cu variaţia temperaturii. Entalpia de adsorbţie, calculată cu ecuaţia lui van't Hoff, a fost −5,9 (la *p*H = 2) şi 6,8 $kJ.mol^{-1}$ (la *p*H = 7). Valorile obţinute sugerează că la *p*H = 2, adsorbţia fosfonatului se datoreşte unei adsorbţii fizice sau unei reacţii de schimb ionic, pe cînd la *p*H = 7, nu are loc o reacţie de schimb ionic. Pentru investigarea influenţei diferiţilor ioni străini în soluţie, s-a măsurat adsorbţia fosfonatului în prezenţa altor ioni. S-a constatat că adsorbţia fosfonatului este puţin afectată de existenţa acestor ioni, cu excepţia fosfatului, ceea ce sugerează că fosfonatul şi fosfatul sînt adsorbiţi pe aceleaşi centre de adsorbţie, adsorbţiile lor fiind competitive. Măsurîndu-se adsorbţia fosfonatului cu soluţii conţinînd fosfonat şi citrat de nichel (II), s-a constatat că adsorbţia fosfonatului descreşte puţin la creşterea cantităţii de citrat de nichel (II) în soluţie acidă şi descreşte remarcabil în soluţie neutră. Se poate considera că fosfonatul şi citratul de nichel (II) sînt competitive pentru aceleaşi centre de adsorbţie.

FUJI, S., SUGIE, Y. şi SAKAMOTO, C., Bull. Chem. Soc. Jpn., **59**, nr. 8, aug. 1986, p. 2611—2614.

E.B.

Cinetica procesului de sinterizare a oxizilor în amestecu BeO—MgO. S-a studiat procesul de sinterizare a probelor din pulbere de BeO fără adaos şi cu adaos de MgO. Au fost deduse ecuaţiile care descriu procesul de sinterizare a BeO şi s-au determinat valorile energiilor de activare a proceselor de compactizare şi de creştere a granulelor în intervalul 1573−1973 K. S-au trasat diagramele care descriu cinetica procesului de creştere a granulelor de BeO în funcţie de adaosul de MgO în amestec.

SEMIN, E. G., KUKIN, I.N. şi ANDREEVA, N.A., J. Pricl. Him., **59**, nr. 11, noiem., 1986, p. 2 429—2 433.

G.G.

Influenţa concentraţiei soluţiilor de aluminat de sodiu şi aluminat de potasiu asupra cineticii procesului de precipitare a hidroxidului de aluminiu. Viteza procesului de precipitare a hidroxidului de aluminiu este determinată în primul rînd de reacţia dintre suprafaţa granulelor de alumină—amorsă şi soluţia de aluminat, fiind descrisă printr-o ecuaţie de ordinul doi. S-a cercetat influenţa concentraţiei alcaliilor ($Na_2O + K_2O$) din soluţie asupra vitezei procesului de cristalizare a $Al(OH)_3$. S-a stabilit că o creştere a alcalinităţii totale de la 2,5 la 5,0 mol/l duce la o scădere a valorii constantei vitezei de precipitare a $Al(OH)_3$ de 14 ± 1 ori. Au fost trasate diagramele care exprimă variaţia vitezei de precipitare a hidroxidului de aluminiu în funcţie de variaţia alcalinităţii mediului.

TESLEA, V.G., VOLOHOV, I.A. şi SIZIAKOV, V.M., J. Pricl. Him., **59**, nr. 11, noiem. 1986, p. 2418—2422.

G.G.

Mecanismul şi cinetica gazeificării unor cărbuni bruni, aleşi, la presiune normală. Întrucît lipseşte încă o descriere matematică satisfăcătoare a cineticii gazeificării cărbunilor bruni indigeni (R.D.G.), mai ales cu amestecuri de agenţi de gazeificare, autorii au studiat problema folosind drept cărbune brun xilitul (care conţine o parte greu gazeificabilă) şi aşanumitul cărbune galben (bogat în bitum), iar drept agent de gazeificare, amestecuri de CO_2-CO-H_2O (vapori), H_2O (vapori)-N_2 şi CO_2-H_2O (vapori), în condiţii experimentale comparabile. Gazeificarea xilitului s-a efectuat în domeniul de temperaturi 775−825°C, iar a cărbunelui galben în do-

meniul de temperaturi 700—750°C, la presiune atmosferică. Cercetările experimentale au fost efectuate cu aparatură cu circuit diferențial în combinație cu o balanță termică. Dependența de concentrație a vitezei de reacție a fost descrisă cu o relație Langmuir-Hinshelwood, dependența de temperatură, cu o relație Arrhenius și dependența de conversie, cu energiile de activare, dependente de conversie, și factorii de frecvență. Sînt prezentate relații cinetice și constantele respective pentru gazeificarea celor două tipuri de cărbune brun, atît pentru gazeificarea cu dioxid de carbon, respectiv vapori de apă ca atare, cît și pentru amestecuri ale acestora. Aceste relații dau rezultate în bună concordanță cu cele obținute la determinările vitezelor de reacție pe cale experimentală, în domeniul unor conversii de la 0 pînă la 60%. În domeniul unor conversii mai mari, trebuie să se facă anumite limitări, care nu sînt, însă, gravante.

GEYER, J. și KÖPSEL, R., Chem. Tech· (Leipzig), **38**, nr. 12, dec. 1986, p. 509—514.

E.B.

Cercetarea experimentală și modelarea matematică a cineticii procesului de hidrocracare a unor distilate în vid. Hidrocracarea unor fracțiuni petroliere grele se realizează industrial în reactoare sub presiune, la temperaturi peste 350°C, cu catalizatori solizi. În reactor au loc principial un număr foarte mare de reacții. Grupele principale de reacții sînt reacțiile de hidrogenoliză, de hidrogenare și de cracare, cele de cracare influențînd în esență modificarea desfășurării fierberii, în timp ce cele de hidrogenoliză și de hidrogenare modificînd compoziția tipurilor de structuri. Metoda cea mai eficientă pentru descrierea mecanicii de reacție și cineticii de reacție ale acestui proces complex de reacții se bazează pe împărțirea amestecului multicomponent într-un număr sesizabil de pseudocomponente. Scopul studiului autorilor a fost stabilirea unui model matematic pentru cinetica procesului de hidrocracare a unui distilat în vid, într-o singură treaptă. Modelul trebuia să permită descrierea cantitativă a unor parametri tehnici: randamentul în carburant, gradul de rafinare, gradul de hidrogenare, randamentul în lichid. Alegerea modelului și determinarea cantitativă a parametrilor lui au fost efectuate pe baza cercetărilor experimentale într-o instalație de laborator. Pe baza rezultatelor obținute s-a constatat că modelul după componente de fierbere permite o bună descriere al pseudocomponentelor definite, a desulfurării și a ratei de cracare, dar bilanțarea consumului de hidrogen și a transformării de energie este problematică. Cauza constă în esență că hidrocarburile saturate (parafine, naftene) au cu totul alte caracteristici pentru tehnica procesului decît compușii nesaturați (aromatici). Ca urmare a ținerii seamă în model a necesității separării pseudocomponentelor în compuși aromatici și compuși nearomatici, a fost stabilit un model combinat (componente de fierbere — tipuri de structuri). Acest model permite de asemenea o redare bună a modificărilor survenite în fracțiunile de fierbere, dar și o descriere mult îmbunătățită a consumului de hidrogen și a transformării de energie. În plus, dă informații cantitative cu privire la hidrogenarea compușilor nesaturați și la desulfurarea materiei prime.

TURCK, F., HANISCH, R. și FLOCK, W., Chem. Tech. (Leipzig), **38**, nr. 10, oct. 1986, p. 430—434.

E.B.

Cu privire la acțiunile îmbătrînirilor asupra catalizatorilor de Pt—Re pentru reformare. Pentru reformarea catalitică se folosesc mai ales catalizatori bimetalici, de tip platină—reniu, pe suport, deoarece cu ajutorul lor se pot obține bune randamente spațiu—timp, chiar la utilizarea lor în instalații semiregenerative. Ei manifestă o bună eficiență (activitate, selectivitate), cu o concomitentă bună stabilitate în timp. În timpul folosirii, catalizatorii se dezactivează, în care caz trebuie să se facă o diferențiere între modificările reversibile ale centrelor metalice și acide și dăunarea ireversibilă a materialului de suport (Al_2O_3). Lucrarea prezentată se referă la modificările ireversibile, respectiv la cauzele și acțiunile acestora asupra catalizatorilor de Pt-Re. S-au folosit catalizatori de Pt-Re-Al_2O_3 preparați industriali și folosiți în două instalații de reformare: una pentru benzină medie (domeniu de fierbere 390—415 K), iar cealaltă pentru benzină grea (domeniu de fierbere (415—460 K). Probele de catalizator au fost luate în diverse etape de folosire: cocsificat, înainte de regenerare; cocsificat, în timpul regenerării; lipsit de cocs, după terminarea regenerării; după oxiclorurare. Catalizatorii folosiți în tehnică au fost comparați cu catalizatorii respectivi, proaspeți. Tot pentru comparare, catalizatorii proaspeți au fost supuși unor tratamente termice (la 773, 873, 973 și 1073 K). Toate probele au fost caracterizate chimic, fizic și catalitic. S-a constatat că depunerile cărbunoase pe catalizator conduc, pe de o parte, la acoperirea centrelor active, iar pe de altă parte, în timpul regenerării acestor centre prin arderea acoperirilor cărbunoase de pe suprafața catalizatorului, la mari încărcări termice, care dăunează ireversibil structura catalizatorului și duc la îmbătrînirea acestuia. Conținutul de clor din catalizator scade cu creșterea mărimii porilor. Compararea valorilor pentru mărimea medie a cristalitelor de Al_2O_3 și suprafața specifică a arătat că acești parametri sînt invers proporționali. Încărcările termice modifică atît structura primară cît și cea secundară. În general, structura Al_2O_3 are mare importanță, materialul neavînd numai funcție de suport, care îndepărtează și căldura de reacție, ci și de suport pentru centrele active. Deoarece stabilitatea termică depinde de proprietățile structurale ale Al_2O_3, caracteristicile de îmbătrînire ale catalizatorului sînt influențate. Între structura spațială a sistemului de pori și proprietățile catalitice există interacțiuni. Pe baza constatărilor făcute, condițiile de lucru ale catalizatorilor de Pt-Re pentru reformare pot fi optimizate.

BOHLMANN, D., PETZERLING, W. și NOWAK, S., Chem. Tech. (Leipzig), **38**, nr. 10, oct. 1986. p. 434—437.

E.B.

Unele legități privind clorurarea catalitică directă și oxidantă a propenei. Pentru procesul de clorurare catalitică și oxidantă a propenei, activitatea catalizatorilor folosiți se dispune în seria: $CuCl_2 > FeCl_3 > CoCl_3 > CrCl_3$, ceea ce concordă cu datele teoretice privind dependența activității catalizatorilor de energia de legătură metal-clor. Au fost determinate diferențele ce se manifestă în influența inhibitorilor (nitrobenzen și hidrochinonă) asupra vitezei procesului reacției de clorurare catalitică și oxidantă a propenei în prezența catalizatorilor din seria de mai sus. S-au stabilit parametrii cinetici ai reacției cercetate și s-au formulat ipoteze asupra mecanismelor de reacție pe diferiți catalizatori.

POTAPOV, A.M. și RAFIKOV, S.R., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Him., nr. 11, noiem. 1986, p. 2 462—2 466.

G.G.

CHIMIE ANALITICĂ

Măsurători continue ale umidității aerului rezidual la testări de uscare. I. Etalonarea unui Lyman-alfa-higrometru pentru măsurarea umidității aerului. Spre deosebire de higrometrele uzuale folosite pentru măsurarea umidității aerului, Lyman-alfa-higrometrul dezvoltat de Institutul pentru cercetări cosmice al AdW din R.D.G. prezintă avantajul unei constante de timp în domeniul mili-secundelor, care permite măsurarea precisă a unor schimbări rapide de umiditate. Întrucît în literatură nu sînt indicații cu privire la etalonarea unui astfel de higrometru, autorii prezintă și discută în articol metode și rezultate ale unor testări efectuate pentru etalonare. Se prezintă schema instalației folosite pentru etalonare. S-a încercat să se determine dependența secțiunii de absorbție de densitatea particulelor de vapori de apă, pentru care este aplicabilă legea de absorbție Lambert-Beer. Se prezintă relația care redă analitic corelația dintre secțiunea de absorbție și densitatea particulelor. Deoarece influențele specifice aparaturii nu pot fi sesizate cu exactitate și prezentate ca dependență funcțională, ceea ce ar fi necesar pentru determinarea exactă a umidităților aerului cu ajutorul metodei menționate, a fost stabilită în continuare o corelație directă între tensiunea și densitatea particulelor în cuva de măsurare. Se prezintă relația respectivă. Dintre cele două metode de

etalonare propuse, numai etalonarea cu valori absolute dă rezultate satisfăcătoare, ea permiţînd calcularea densităţii particulelor de vapori de apă a umidităţii aerului direct din valoarea tensiunii indicată de aparat.

BLAICH, L., PÖHLER, W. şi BRANDAUER, E., Chem. Tech. (Leipzig), **38**, nr. 10, oct. 1986, p. 440—442.

E.B.

Procedeu pentru determinarea compoziţiei carburii de calciu tehnice prin măsurători, lipsite de contact, a temperaturii. Pentru conducerea optimă a unui cuptor pentru fabricarea carbidului, în condiţiile unei variaţii în compoziţia materiei prime, este necesară cunoaşterea unor parametri. Unul din asemenea parametri este calitatea probei de carbid tehnic, respectiv conţinutul de carbid din probă. Acest criteriu nu a putut fi folosit pînă în prezent drept parametru deoarece, din cauza luării probelor în mod discontinuu şi a determinării prin volumetrie de gaze a litricităţii, respectiv a randamentului total, nu au fost sesizate variaţiile survenite. Cercetările autorilor au fost îndreptate spre găsirea unui procedeu pentru determinarea continuă a calităţii carbidului în timpul luării probelor. Ei au ţinut seamă de faptul că între temperatura şi conţinutul de carbid al probei există o corelaţie numai în lungul curbei de solidificare a probei. Ca urmare, a fost necesar să se elimine norii de fum şi praf iviţi la luarea probelor; să se facă măsurătorile la temperatura de solidificare a topiturii; să se ţină seamă de neomogenitatea calităţii carbidului din topitura solidificată. Pentru măsurarea temperaturii a fost folosit un termograf (dispozitivul de măsurare a cîmpului de temperaturi IRK 4100, dezvoltat de Rösler), iar conţinutul de carbid a fost determinat prin măsurarea gazului de hidroliză şi indicat ca litricitate (1 C_2H_2/kg CaC_2 tehnic), definită drept cantitate de acetilenă dezvoltată la 15°C şi 760 torr. Pe baza a 24 de probe luate la intervale foarte scurte (30 s), au fost stabilite temperatura medie de solidificare, T, şi litricitatea medie, $\overline{Q}$. Prin luarea probelor aproape la temperatura de solidificare a topiturii de carbid, norii apar în măsură foarte redusă, iar frecvenţa mare la luarea probelor minimalizează influenţa neomogenităţilor topiturii asupra rezultatului măsurătorilor. Între perechea de valori $\overline{Q}$—$\overline{T}$ s-a stabilit următoarea relaţie: $\overline{Q} = 0{,}01067 \exp.\ (0{,}00984\ \overline{T} - 2{,}38 \cdot 10^{6-}\ \overline{T}^{-2})$, cu un factor de corelaţie de 0,97 şi o dispersie reziduală de 4,3 1 C_2H_2/kg CaC_2. Avantajoasă este evaluarea relaţiei cu ajutorul unui computer anexat direct de dispozitivul pentru măsurarea temperaturii.

KIRSCH, D., RÖSLER, H., GARCHE, W. şi RAUTSCHKE, R., Chem. Tech. (Leipzig), **38**, nr. 12, dec. 1986, p. 523—525.

E.B.

Determinarea spectrofotometrică a gentamicinei cu *o*-hidroxihidrochinonftaleină şi uraniu (VI), folosind o tehnică de preconcentrare cu filtru din membrană. În continuarea studiilor lor cu privire la determinarea spectrofotometrică a unor antibiotice folosind *o*-hidroxihidrochinonftaleină şi un ion de metal, în prezenţa unui agent tensioactiv, autorii au cercetat reacţiile de culoare între antibiotice amino-glicozidice — reprezentate prin gentamicină (GM) —, un ion de metal — reprezentat prin uraniu (VI) — şi *o*-hidroxihidrochinonftaleină (Qnph) — drept reprezentant al coloranţilor xantenici. Au fost stabilite condiţiile adecvate pentru determinarea spectrofotometrică a unor microcantităţi de GM folosind o tehnică de preconcentrare bazată pe întrebuinţarea unui filtru din membrană (membrană din nitroceluloză, cu 0,2 μm mărime de pori) pentru colectarea complexului ternar Qnph-U(VI)-GM. Urmărindu-se influenţa unor agenţi tensioactivi asupra tehnicii de preconcentrare cu membrană din filtru, s-a constatat că cel mai eficient este metilceluloza (soluţie apoasă de 0,05% MC). S-a lucrat cu soluţii în dimetilsulfoxid (DMSO), în domeniu de *p*H 4,8—5,2. Absorbanţa a fost determinată la 565 nm. S-a constatat că legea lui Beer este respectată în domeniul concentraţiei de 0—5,4 μg GM în 5 cm^3 DMSO. Absorbtivitatea molară aparentă a fost $4{,}2 \cdot 10^5$ $dm^3 \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1}$, cu o sensitivitate Sandell de 0,0013 μg cm^{-2} GM. Se conclude că metoda spectrofotometrică propusă pentru determinarea GM, cu tehnica de preconcentrare cu filtru din membrană, este de 2,5 ori mai sensibilă decît metoda care foloseşte mediu apos şi de 30 ori mai sensibilă decît metoda care foloseşte complexul violet de pirocatechină — aluminiu (III). Ea este simplă, rapidă, sensibilă şi reproductibilă, în comparaţie cu alte metode.

MORI, I., FUJITA, Y., FUJITA, K., TANAKA, T., KAWABE, H. şi KOSHIYAMA, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn., **59**, nr. 8, aug. 1986, p. 2585—2588.

E.B.

Analiză prin cromatografie în fază lichidă de înaltă performanţă a unui extract din Harpagophytum Procumbens. Prin cromatografia în fază lichidă de înaltă performanţă s-au separat, identificat şi determinat, din extractul de *Harpagophytum procumbens* o serie de constituenţi activi: un glucoiridoid (arpagozid), o flavonoidă (luteolină) şi trei acizi fenilcarboxilici (acid clorogenic, acid cafeinic şi acid cinamic). Ordinea de eluţie este: acid clorogenic, acid cafeic, acid cinamic, luteolina, arpagozid. Cromatografia s-a realizat analizîndu-se cinci probe medii ale suprafeţei relative. Pe baza datelor obţinute (suprafaţă-concentraţie), s-a determinat prin regresie liniară ecuaţia dreptei relative a fiecărei substanţe, cu ajutorul căreia este posibil să se obţină concentraţia unei singure substanţe existentă în proba examinată. Se prezintă datele relative privind curba de calibrare a fiecărei substanţe; curba suprafeţei picului faţă de cantitatea de probă iniţială prezintă un răspuns liniar într-un domeniu larg de concentraţii. Sînt indicate datele determinărilor extractului metanolic la rece, a extractului metanolic la cald şi a extractului apos. Din valoarea suprafeţei relative în cazul fiecărei substanţe, elaborată de calculator prin ecuaţia dreptei relative în cazul fiecărei substanţe, s-a putut stabili concentraţia fiecărui compus prezent în soluţie. Nu s-au putut determina acidul clorogenic, care nu rezultă din cromatogramă, şi luteolina, care probabil nu se evidenţiază la lungimea de undă de 270 nm.

FICARRA, P., FICARRA, R., TOMMASINI, A., DE PASQUALE COSTA, R., GUARNIERA FENECH, C. şi RAGUSA, S., Boll. Chim. Farm. **125**, nr. 7, iul., 1986, p. 250—253.

M.M.

Determinarea cromatografică a anionilor anorganici în gelatine. Anionii de clor, azotit, azotat şi sulfat s-au determinat prin cromatografie cu o singură coloană de ion, utilizîndu-se acidul 5-sulfosalicilic ca tampn şi o detectare indirectă în ultraviolet. Limitele de detectare au fost: Cl^- : 0,1 p.p.m.; NO_2^- şi NO_3^- : 1 p.p.m.; SO_4^{2-} : 2 p.p.m. Conţinutul acestor anioni în gelatină poate fi determinat prin injecţie directă a soluţiilor apoase de gelatină în sistemul cromatografic deschis. Nu a fost necesară o separare a materialului organic prin dializă. S-a analizat conţinutul în anion a cinci probe de gelatină. Rezultatele obţinute s-au comparat cu cele obţinute prin determinare cu ajutorul electrodului selectiv de ion şi măsurătorii potenţiometrice. Concentraţia în ioni de clor s-a aflat în domeniul de 1—2 mg/g gelatină; conţinutul de azotat s-a putut determina doar într-o singură probă; conţinuturile în azotat au fost mai mici decît cele de clor, în timp ce concentraţia de sulfat a fost de 10 ori mai mare. Rezultatele analizelor cromatografice diferite au concordat. Dar unele nu au corespuns datelor furnizate de producător. Un conţinut de circa 1—2 mg/g de gelatină a reprezentat valoarea minimă pentru detectarea potenţiometrică a anionului de clor. Indicaţia electrodului selectiv de ion (gelatina C) a fost superioară datelor cromatografice.

ANDREIS, E, KIENZLE, A. şi SCHRECK H., Pharm. Ind., **48**, nr. 9, sep., 1986, p. 1063—1067.

M.M.

CHIMIE ANORGANICĂ

Compuşi cu clustere de metale — Chimie şi importanţă; I: Sinteză, structură, legături. Chimia compuşilor cu clustare de metale a cunoscut o dezvoltare rapidă în cursul ultimelor două decenii, în mare parte ca un domeniu al chimiei anorganice, dar contribuţii considerabile au avut şi alte ramuri ale chimiei. Mai recent, clusterele de metale au dobîndit interes pentru diferite ştiinţe, inclusiv fizica, ştiinţa materialelor, biochimie, şi se manifestă o puternică tendinţă de

găsire a unor utilizări practice. În articol se descriu diferite strategii şi metode sintetice pentru compuşii cu clustere de metale avînd metalul în stări de oxidare inferioare. Se discută structura şi legăturile în clusterele cu nuclearitatea mică (M_3-M_6) inclusiv transformările lor în funcţie de modul de numărare a electronilor. Se constată o nerespectare a regulii celor 18 electroni în cazul clusterelor conţinînd cel puţin 6 atomi de metal, astfel încît procedee de numărare a electronilor, cum sînt şi regulile lui Wade, devin utile pentru prevederea şi stabilirea structurilor compuşilor cu clustere.

WALTHER, B., Z. Chem., **26**, nr. 12, dec. 1986, p. 421—430.

A.W.

Problemele actuale ale chimiei biocoordinative. Chimia biocoordinativă s-a constituit într-o ramură independentă a chimiei în decursul ultimelor două decenii. Obiectul principal al chimiei biocoordinative îl formează studiul comportării ionilor metalici în organismele vii. Domeniul cuprinde formele de ocurenţă ale metalelor în mediul ambiant şi în organisme, structura compuşilor coordinativi corespunzători, reacţiile chimice cu participarea biometalelor şi a complecşilor acestora, precum şi translocarea particulelor biometalice prin biomembrane. Sînt prezentate principalele trei grupe de compuşi biocoordinativi: 1) compuşi cuprinzînd liganzi cu masă moleculară mică, $M \leqslant 1500$ (metalopeptide, vitamina B_{12}, complecşii metalici ai aminoacizilor şi ai vitaminelor ş.a.); 2) compuşi cuprinzînd liganzi cu masă moleculară mare, $M \geqslant 1500$ (metaloenzime, hemoglobina, metaloproteine ş.a.); 3) complecşi ternari, formaţi din complexarea compuşilor din cele două grupe de mai sus cu un alt metal (fermenţi metaloactivaţi, antigene ş.a.).

IAŢIMIRSKI, K.B., J. Neorg. Him., **31**, nr. 11, noiem. 1986, p. 2740—2747.

G.G.

Extracţia unor compuşi ai metalelor nobile cu ajutorul tiobenzanilidei. Tiobenzanilida (TBA) constituie un agent de extracţie activ pentru separarea ionilor de Ag, Au, Pd, Pt şi Ir. Deoarece structura complecşilor formaţi din metale nobile cu TBA nu a fost elucidată pînă în prezent, s-au efectuat un studiu al acestora, folosind metode chimice şi spectrale. Ionii de Ag, Au, Pd şi Pt formează cu TBA complecşi care se pot extrage din soluţii clorhidrice. Cei de argint se pot extrage şi din soluţii de acid azotic. S-a determinat structura complecşilor şi s-a stabilit că în toate cazurile există o legătură coordinativă între atomul de metal şi atomul de sulf din TBA.

RUHADZA, E.G., SKIL, A.N., şi ZOLOTOV, I. A., J. Neorg. Him., **31**, nr. 11, noiem. 1986, p. 2 945—2 951.

G.G.

Compuşii ioduraţi ai lantanidelor cu metalele alcaline. Se prezintă compuşii ioduraţi ai lantanidelor cu metalele alcaline, formaţi în medii topite. Pentru întîia oară sînt descrise sistemele LnI_3-MeI (în care Ln = Sm, Gd, Dy, Ho) şi YbI_2-MeI_2 (Me = metal alcalin). Au fost analizate spectrele de absorbţie, în infraroşu şi spectrele de luminescenţă ale compuşilor: SmI_3, DyI_3, HoI_3, $HoBr_3$. Se dau tabele cuprinzînd principalele caracteristici fizico-chimice ale unui mare număr de compuşi definiţi, identificaţi în cadrul sistemelor cercetate.

MOLODKIN, A. K. şi DUDAREVA, A. G., J. Neorg. Him., **31**, nr. 11, noiem. 1986, p. 2784—2793.

G.G.

Reacţia ionului hidroxid cu acceptori de electroni în dimetilsulfoxid. Reacţia ionului hidroxid cu diferiţi acceptori de electroni, cu diverse potenţiale de reducere, a fost studiată în vederea exemplificării proprietăţilor de reducător ale ionului hidroxid. Testările au fost efectuate în mediu de dimetilsulfoxid (DMSO). Ca acceptori de electroni s-au folosit: iod, tetracianochinodimetan, clorura de nitroalbastru de tetrazoliu, clorura de 2, 3, 5-trifeniltetrazoliu, antrachinonă şi benzofenonă, iar ca donori de electroni s-au testat *terţ*-butoxid de potasiu şi hiperoxid de potasiu (K_2O, dizolvat în DMSO cu 18-coroană-6-eter în 0,002 M). S-a constatat că reacţia ionului hidroxid cu diferiţi acceptori de electroni dă produse de reacţie identice cu cele obţinute la reacţia acestor acceptori de electroni cu donori de electroni. Desfăşurarea reacţiei acceptorilor de electroni este formată din reacţii monoelectronice succesive, similar reducerii electrochimice a acestor acceptori de electroni. Rezultatele indică că ionul hidroxid acţionează în DMSO ca reducător.

UMEMETO, K. şi OKAMURA, N., Bull. Chem. Soc. Jpn., **59**, nr. 10, oct. 1986, p. 3047—3052.

E.B.

Variaţia compoziţiei amestecului de vapori şi gaze în procesul de obţinere a siliciului prin reducere cu hidrogen din cloruri. Depunerea siliciului metalic prin procedeul de reducere cu hidrogen a $SiCl_4$ este influenţată într-o mare măsură de variaţia compoziţiei amestecului de vapori şi gaze din reactorul de sinteză. La temperaturile de lucru folosite (800—1600 K) în cadrul sistemului fundamental Si-H-Cl, are loc o variaţie continuă a concentraţiilor produselor iniţiale şi intermediare (H_2, $SiCl_4$, HCl, $SiCl_2$, $SiHCl_3$). Deoarece urmărirea analitică a variaţiei de mai sus este practic imposibilă, pe baza datelor practice a fost elaborat un model matematic, care permite determinarea prin calcul a compoziţiei masei de reacţie din reactor în timpul desfăşurării procesului.

ELIN, M. V., ORLOV, A. M., TUZIKOVA, I. I., POPOVA, O. N. şi MURAVIŢKI, S. A., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **22**, nr. 11, noiem. 1986, p. 1765—1768.

G.G.

Proprietăţile catalitice şi structura silicatului de fier cu conţinut ridicat de siliciu. Prin cristalizarea gelului de silice în condiţii hidrotermale, cu adaos de săruri de fier şi tetrabutilamoniu, a fost preparat un zeolit cu compoziţia: SiO_2 — 98,63% Fe_2O_3 — 1,12%; Na_2O — 0,045%; raport SiO_2/Fe_2O_3 = = 234. A fost determinată structura cristalină a produsului sintetizat, care a fost testat drept catalizator. S-a stabilit că produsul sintetizat are o acţiune catalitică selectivă în procesul de oligomerizare al etilenei, precum şi în procesul de conversie a metanolului.

VASINA, T. V., HELKOVSKAIA-SERGHEEVA, E. G., POLININA, E. V., JDAN P. A., NEFEDOV, B. K. şi BRAGHIN, O. V., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Him., nr. 11, noiem. 1986, p. 2412—2417.

G.G.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTORI

Prognoza compoziţiei fazice a straturilor intermediare formate la limita de separare dintre arsenură de galiu şi nichel. În ultimul timp s-a extins utilizarea diodelor pe bază de Ni-GaAs obţinute prin tratarea termică la 823 K a unor tablete presate din pulbere de nichel şi arsenură de galiu. Folosind procedeul de modelare a procesului de reacţie în fază solidă a peliculei de nichel cu suportul de GaAs, au fost obţinute şase diagrame de echilibru ale sistemului Ni-Ga-As şi au fost deduse caracteristicile termodinamice ale compuşilor formaţi în straturile limită succesive. Datele teoretice au fost verificate experimental, prin analiza probelor preparate în acest scop. Experimentările au confirmat compoziţia chimică a compuşilor din sistem, prognozaţi prin modelare.

TESTOVA, N. A., GOLUBENKO, A. N., KOKOVIN, G. A. şi SÎSOEV, S. V., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **22**, nr. 11, noiem. 1986, p. 1781—1785.

G.G.

Proprietăţile mostrelor din sistemul PbSe-GeSe. S-au stabilit experimental valorile limitei de solubilitate ale GeSe în sistemul PbSe—GeSe, utilizînd tehnologia uzuală aplicată pentru producerea industrială a fotorezistoarelor pe bază de PbSe. Au fost determinate valorile parametrilor electronici fundamentali ai celulelor elementare ale soluţiilor solide din sistemul cercetat, în domeniul concentraţiilor 0—3,6% GeSe în PbSe. S-au stabilit valorile limitelor de solubilitate pentru peliculele policristaline cu un conţinut de 10% mol. GeSe în sistemul PbSe—GeSe.

KERIMOV, I. K., ANDREEV, I. V., LAVERKO, E. N. şi BUDIM, N. I., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **22**, nr. 11, noiem. 1986, p. 1808—1811.

G.G.

CHIMIE ORGANICĂ

Reacţii fotochimice ale ariltrietilgermanilor şi dietilfenilgermanului. Au fost examinate reacţiile fotochimice a trei ariltrietilgermani, Et_3GeAr (Ar = Ph, *p*-CH_3-C_6H_5, *p*-NO_2—C_6H_4) şi ale dietildifenilgermanului, Et_2GePh_2. Soluţiile într-un solvent organic (hexan sau ciclohexan) ale acestor compuşi au fost iradiate, sub atmosferă de argon, cu o lampă cu mercur de presiune medie de 450 W, printr-un filtru Vycer. Pentru stabilirea structurii compuşilor s-au folosit cromatografia de gaze — spectrometria de masă, spectrele în IR, ^1H RMN şi ^{13}C RMN. Randamentele au fost estimate prin cromatografie de gaz—lichid şi cromatografie de lichide de înaltă performanţă. S-a constatat că prin iradiere, germanii se scindează cu uşurinţă şi generează radicali liberi germil, care reacţionează cu radicalii de hidrocarburi generaţi din solventul organic, prin extragere de hidrogen, fie prin recombinare, fie prin disproporţionare.

KOBAYASHI, M. şi KOBAYASHI, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, nr. 9, sept. 1986, p. 2807—2810.

E.B.

Oxidarea unor metilbenzeni şi naftaline la chinone cu H_2O_2 în prezenţă de catalizator de paladiu. Naftalina, unele metilnaftaline şi unii metilbenzeni au fost oxidaţi la chinonele respective cu peroxid de hidrogen apos (60%), în acid acetic şi în prezenţă de catalizator de paladiu. Cel mai adecvat catalizator s-a dovedit a fi cel preparat din săruri de paladiu şi răşini de tip polistiren sulfonat în acid acetic, printr-o procedură de schimb ionic, la 50°C. S-a constatat că oxidarea metilbenzenilor (*p*-xilen, 1, 2, 4-trimetilbenzen şi 1, 2, 4, 5-tetrametilbenzen) la chinonele respective (2,5-dimetil-*p*-benzochinonă, 2, 3, 5-trimetil-*p*-benzochinonă şi 2, 3, 5, 6-tetrametil-*p*-benzochinonă) are loc cu randamente mici (6,6, 3,3 şi 8,4%), pe cînd metilnaftalinele (2-metilnaftalina, 2, 3-dimetilnaftalina şi 2, 6-dimetilnaftalina) trec în metil-1, 4-naftochinonele respective cu randamente mari (59,9, 51,2 şi 64,7%). Conversia creşte cu creşterea temperaturii de reacţie pînă la circa 50°C cînd atinge o valoare de circa 90%, O creştere ulterioară a temperaturii de reacţie, conduce la o descreştere drastică a activităţii catalizatorului. Selectivitatea creşte de asemenea cu creşterea temperaturii pînă la circa 70%, la 70°C (de la circa 40%, la 20°C). Singura chinonă obţinută din naftalină a fost 1, 4-naftochinona, deoarece descompunerea 1, 2-naftochinonei are loc cu rapiditate. Randamentul este 12,6%.)

YAMAGUCHI, S., INOUE, M. şi ENOMOTO, S., Bull. Chem. Soc. Jpn. 59, nr. 9, sept. 1986, p. 2 881—2 884.

E.B.

Codimerizarea liniară selectivă a acetilenelor şi 1,3-butadienelor terminale catalizată de (η^4-1,5-ciclooctadien) (η^6-1, 3, 5-ciclooctatrien) ruteniu (O)-trialchilfosfină. În cursul studiului lor cu privire la sinteze organice catalizate de complecşi de ruteniu la stări inferioare de oxidare, autorii au găsit primul exemplu de codimerizare liniară selectivă a acetilenelor şi 1, 3-butadienelor terminale catalizată de dihidridotetrakis (trialchilfosfin)ruteniu, $RuH_2(OR_3)_4$, unde R = = etil sau butil. În prezentul studiu, ei au folosit un nou sistem catalitic pentru această codimerizare liniară, anume (η^4-1, 5-ciclooctadien) (η^6-1, 3, 5-ciclooctatrien) ruteniu, (Ru(COD) (COT))-PR_3, unde R = etil, butil, octil. Reacţiile au fost efectuate la 80°C, în atmosferă de argon. Au fost stabilite cele mai bune condiţii de reacţie şi efectele diferiţilor liganzi fosfinici şi solvenţi. Codimerii au fost obţinuţi cu randamente bune pînă la excelente şi cu superioare chemo-, regio- şi stereoselectivităţi. Se discută mecanismul acestei codimerizări, liniare. Sistemul catalitic propus pentru codimerizarea liniară selectivă a acetilenelor terminale cu 1,3-diene s-a dovedit a deschide o nouă cale favorabilă pentru construirea de schelete de carbon cu grupe acetilenice şi olefinice.

MITSUDO, T., HORI, Y. şi WATANABE, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, nr. 10, oct. 1986, p. 3201—3206.

E.B.

Sinteza 5-etinil-1, 4-naftochinonei şi a derivaţilor acesteia. Folosind drept materii prime 5-iod-derivaţii ai 1, 4-dimetoxinaftalinei şi naftochinona, au fost sintetizaţi o serie de -5 -acetilenil-1,4-naftochinone, printre care şi 5-etinil-1, 4-naftochinona. 5-Acetinil-1, 4-naftochinonele care conţin în ciclul lor chinolic o grupă amino pot adiţiona, printr-o reacţie nucleofilă, amine terţiare. Prin aminarea oxidantă a 5--feniletinil-1,4-naftochinonei cu ajutorul dietilaminei, se obţin 3- şi 2-dietilaminoderivaţii corespunzători. Se dau condiţiile de lucru experimentale pentru obţinerea derivaţilor arătaţi şi caracteristicile fizico-chimice ale compuşilor sintetizaţi.

SVARŢBERG, M. S., MOROZ, A. A., IVAŞKINA, N. V. şi CEREPANOV, S. B., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Him., nr. 11, noiem. 1986, p. 2485—2491.

G.G.

Androsten-17-tiocetali. În vederea modificării puterii antiinflamatoare a corticoizilor s-au efectuat, de-a lungul anilor, o serie de schimbări incluzînd: introducerea unei legături Δ^1, halogenarea la poziţiile 6α, 9α şi/sau 21 sau substituţia grupării metilice şi schimbarea lipofilicităţii prin îndepărtarea sau mascarea grupărilor hidroxil în poziţiile 16—17-, şi/sau 21- prin esterificarea formării de acetonid. Corticoizii modificaţi manifestă o gamă a puterii antiinflamatoare de la redusă la mare. În aproape toţi corticoizii, prezenţa catenei laterale de ß-cetol sau cel puţin 20 grupări carbonil au sugerat că acestea exprimă activitatea biologică. În vederea obţinerii de steroizi cu acţiune antiinflamatoare modificată s-a ajuns la sinteza unei noi serii de steroizi, androsten-17-tioacetali. În această serie, grupările α-hidroxil şi ß-cetol au fost înlocuite cu C_{17} cu substituenţi ß-alchiltioselectaţi. Dintre noii steroizi care au fost evaluaţi pentru activitatea lor antiinflamatoare, în diferite sisteme de răspuns steroidic in vitro şi in vivo, doi sînt promiţători: (11β, 17α)-17-(etiltio)-9α-fluor-11β--hidroxi-17-(metiltio)androsta-1,4-dien-3-ona (tripredan, SQ 27239) şi (11ß, 17α)-17-(etiltio)-9α-fluor-17-[2-(fluoretil)tio]--11β-hidroxi-androsta-1,4-dien-3-ona (SQ 28300).

WOJNAR, R. J., VARMA, R. K., FREE, C. A., MILLONIG R. C., KARANEWSKY, D. şi LUTSKY, B. N, Arzneim Forsch./Drug Res., 36, nr. 12, dec., 1986, p. 1782—1787.

M.M.

Marcarea cu tritiu a steroizilor. Articolul trece în revistă prepararea steroizilor marcaţi în mod specific cu tritiu, cu activitatea înaltă şi foarte înaltă (pînă la 58 Ci/mM, respectiv 2150 GBq/mM) utilizînd metoda hidrogenării catalitice cu tritiu. Se referă la steroizi din toate clasele — androstane, estratriene, norandrostene şi progesterone — marcaţi în diferite poziţii ale tuturor celor patru inele posibile ale scheletului de steroid. Trasorii obţinuţi au fost utilizaţi în R.D.G., printre altele la cercetarea metabolismului, pentru farmacocinetică, pentru fixarea receptorilor şi pentru detectarea RIA la steroizi; ei au constituit şi produse de export. Este de aşteptat ca pe viitor să aibă utilizări şi mai largi, în soluţionarea unor probleme de biologie.

WAGNER, H. şi RÖMER, I., Z. Chem., 26, nr. 10, oct. 1986, p. 366—368.

A.W.

INGINERIE CHIMICĂ

Fitarea curbelor. Nu există reguli generale pentru alegerea funcţiei specifice unui set de date experimentale. Aceleaşi date pot fi reprezentate de mai mullte funcţii, dar dintre acestea trebuie aleasă funcţia care îndeplineşte anumite criterii. În unele cazuri, relaţiile matematice dintre variabile au forme bine cunoscute (ecuaţii Antoine pentru presiuni de vapori, ecuaţii Wilson pentru echilibrul lichid-vapori, etc.). Pentru corelarea funcţiilor de una sau două variabile independente, reprezentarea grafică în coordonate carteziene, semilogaritmice sau logaritmice şi compararea cu funcţii standard elementare permite alegerea corectă a ecuaţiei matematice. Verificarea fitării datelor de către funcţie se face cu ajutorul parametrilor statistici. Este propus un program de calcul pentru stabilirea funcţiilor şi este exemplificată fitarea datelor evoluţiei temperaturilor într-un cilindru de poliamidă.

MIQUEL, J. şi CASTELLS, F., Hydroc. Process., 65, nr. 11, noiem. 1986, p. 121—126.

T.S.

Folosirea indicilor de performanţă. Un indice de performanţă definit în termenii variabilelor de proces măsurate, poate fi considerat în două moduri: în valoare absolută (cost de producţie/t) sau în valoare relativă, care compară performanţele actuale cu cele teoretice, proiectate sau estimate. În general, un proces necesită indici de performanţă multipli. Pe lîngă indicii individuali pentru operaţiile unitare este util să se definească un indice de performanţă global al instalaţiei pe baza considerării costului, productivităţii sau calităţii produsului. Aplicarea indicilor de performanţă este exemplificată pentru controlul exploatării unei instalaţii de obţinere prin distilare extractivă a butadienei.

BHANDARI, V. A., PARADIS, R. şi SAXENA, A. C., Hydroc. Process. **65**, nr. 9, sept. 1986, p. 59—61.

T.S.

Influenţa distribuţiei neuniforme a fazei lichide asupra transferului de masă pe partea gazelor, în coloanele cu umplutură, la absorbţie. Articolul relatează despre rezultatele cercetărilor privind influenţa distribuţiei neuniforme a fauei lichide în pat asupra capacităţii de separare a unei coloane tubulare umplute cu inele Pall de 50 mm, la absorbţia amoniacului din aer cu acid sulfuric apos, 0,5—1 n. Experienţele au fost efectuate utilizînd 1, 2, 3 şi 12 tuburi în fascicole şi arată o influenţă considerabilă a distribuţiei lichidului în capul de coloană asupra transferului de masă pe partea gazelor. Se dă o metodă simplă pentru determinarea cantitativă a influenţei distribuţiei lichidului asupra transferului de masă pe partea gazelor. Metoda constă în următoarele: determinarea coeficientului de transfer de masă pentru o coloană cu un singur tub; determinarea gradului de neuniformitate a distribuţiei lichidului; determinarea coeficienţilor locali de transfer de masă pentru diferitele părţi ale distribuitorului de lichid; determinarea coeficientului de transfer de masă mediu neutru pentru întreaga coloană.

BILLET, R., MAĆKOWIAK, I. şi SUDER, S., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **88**, nr. 12, dec. 1986, p. 481—485.

A.W.

Separarea gazelor pe site moleculare de carbon. Sitele moleculare de carbon sînt aplicate într-un număr crescător de procese de adsorbţie prin variaţia presiunii pentru separarea şi îmbogăţirea diferitelor componente gazoase din diverse mase de gaze. În general, mecanismul separării pe site moleculare de carbon poate fi determinat de capacităţi de adsorbţie diferite şi de vitezele de adsorbţie ale componentelor unui amestec gazos. Produsul gazos este obţinut fie în timpul adsorbţiei la presiune ridicată, fie în timpul desorbţiei la presiune ambiantă. Puritatea produsului poate fi adaptată la necesităţi. Pe acest principiu funcţionează în prezent peste 460 instalaţii de producere a azotului din aer şi 15 instalaţii de obţinere a hidrogenului din diferite gaze, cu capacităţi maxime de 2 000 m^3/h N_2 şi 10 000 m^3/h H_2. În instalaţii-pilot au fost demonstrate noi aplicaţii pentru îmbogăţirea metanului din gazele de mină şi biogaz sau producerea dioxidului de carbon din gaze arse.

RICHTER, von E. şi colab. Erdol, Erdgaz, Kohle, **102**, nr. 11, noiem. 1986, p. 512—516.

T.S.

Omogenizarea unor materiale vărsate în silozuri de amestecare. La omogenizare este necesară fie o mişcare relativă a particulelor în parte în diferite domenii ale silozului, fie o influenţare dirijată a repartiţiei duratei de şedere prin viteze variate de curgere. Toate aceste procese de mişcare necesită energie, această introducere de energie putînd să fie realizată pe cale pneumatică, printr-un curent de gaz, sau pe cale mecanică, cu ajutorul unor agitatoare sau transportoare elicoidale, sau prin procese de curgere cu folosirea gravitaţiei. Ca urmare, există o multitudine de procedee pentru omogenizarea materialelor vărsate în silozuri. Adecvarea unui anumit procedeu pentru omogenizarea unui anumit material vărsat depinde mai ales de comportarea acestuia la fluidizare şi curgere, care poate fi determinată în laborator. Această proprietate depinde puternic de mărimea particulelor materialului. Ca urmare, nu există un procedeu universal pentru omogenizarea unor materiale vărsate. În articol sînt descrise modul de lucru a diferitelor tipuri de silozuri de amestecare şi posibilităţile de aplicare ale acestora la anumite materiale. Astfel, pentru omogenizarea unor pulberi cu granulaţie fină şi curgere liberă sînt adecvate amestecătoare cu pat fluidizat, pe cînd pentru amestecarea unor granulate trebuie preferate amestecătoare pe bază de forţă gravitaţională; amestecătoarele mecanice sînt potrivite mai ales pentru materiale coezive care trebuie omogenizate. Se conclude că, deşi nu există un sistem de omogenizare aplicabil universal, cunoscîndu-se comportarea la fluidizare şi curgere a materialului, se poate aprecia care procedeu de omogenizare a materialelor vărsate este aplicabil, evaluarea finală trebuind să fie efectuată, totuşi, cu luarea în consideraţie a condiţiilor speciale de funcţionare şi cerinţelor.

WILMS, H., Chem.-Ing.-Tech., **58**, nr. 11, noiem. 1986, p. 867—875.

E.B.

Domenii de aplicare economică a sistemelor cu pompe termice sau sistemelor cu mai multe trepte în tehnica rectificării. Una din multele posibilităţi de economisire de energie primară în procesele de rectificare este folosirea unor sisteme cu pompe termice sau sisteme cu mai multe trepte. În acest caz, funcţie de tipul sistemului, o parte mai mare sau mai mică din căldura de condensare de la vaporii din capul coloanei este refolosită pentru încălzirea vaporizatoarelor în aceeaşi operaţie de separare. Parametrii care influenţează economicitatea diferitelor măsuri pentru economisirea de energie pot fi clasificate în şase categorii: 1. date referitoare la substanţele care sînt conţinute în amestec (valatilitatea relativă, entalpia de vaporizare etc); 2. condiţiile de funcţionare (presiune, debit, randament, puritate etc); 3. echipamentul coloanei, pierderea de presiune la fiecare treaptă de separare; 4. variantele sistemului (instalaţie cu mai mute trepte, coloană cu pompă termică); 5. costuri şi date de economicitate (costuri de investiţii şi de energie primară, raportul costurilor pentru curent/abur, „Pay-Out-Time"); 6. structura alimentării cu energie (încălzire directă şi obţinerea curentului dintr-o centrală energetică pentru condensare, cuplare forţă-căldură). Cu ajutorul unui program computerizat a fost cercetată influenţa unora din aceşti parametri — mai ales a volatilităţii relative, a debitului şi a presiunii — asupra consumului de energie primară şi economicităţii unor coloane cu mai multe trepte dispuse în paralel şi unor sisteme cu pompe termice pentru distilate. În modelele de bilanţuri s-a ţinut seamă de structura alimentării cu energie (cuplarea forţă-căldură). La calculele de economicitate s-a ţinut seamă în mod special de preţurile calculate pentru abur şi curent. Sînt prezentate diagrame alternative în care sînt limitate domeniile de aplicare economică a unor sisteme de economisire a energiei. Se conclude că în tehnica rectificării — cu excepţia tehnicii frigorifice — există un domeniu limitat de aplicare economică a pompeleor termice, şi anume la separarea unor amestecuri cu domenii strînse de puncte de fierbere, la presiuni ridicate. La preţurile de energie, valabile astăzi, şi peste o mărime minimă a instalaţiei, folosirea unor sisteme cu mai multe trepte este totdeauna mai economică cînd nu sînt posibile măsuri mai ieftine de recuperare a căldurii.

LÜDEKER, H. şi GELBE, H., Chem.-Ing.-Tech., **58**, nr. 11, noiem. 1986, p. 847—855.

E.B.

Identificarea experimentală şi proiectarea, cu ajutorul computerului, a regulatoarelor la procesele tehnice. Identificarea experimentală şi proiectarea computerizată a regulatoarelor pentru procese tehnice micşorează duratele de proiectare şi conduc la o apreciabilă economisire a costurilor. Cerinţele superioare referitoare la calitatea unui regulator rezultă prin constrîngerea de a realiza o economie a costurilor de energie şi o ridicare a calităţii producţiei, ceea ce conduce la o creştere a automatizării instalaţiilor. Totuşi, în practică, proiectarea unor reglări analoge şi digitale se mai face încă pe baza unor concepţii modelare relativ brute ale liniilor de reglare. Parametrii regulatoarelor folosite sînt potrivite pe baza unor valori obţinute prin experienţă, regule de potrivire sau procedee de probare pe linii de reglare. Pentru procese cu cunoaştere limitată a fenomenelor interne, comportare dinamică anevoioasă, durate lungi de oscilaţii, cuplare

puternică între sistemele parţiale, dimensiuni mari, acest mod de a proceda necesită mult timp şi conduce rareori la bune calităţi de reglare. Prin folosirea unor procedee moderne, bazate pe utilizarea de computere, pentru analiza procesului şi proiectarea unui sistem de reglare, se poate realiza o reglare mai bună şi o economisire de consum de timp. Deoarece proiectarea reglării poate fi rezolvată numai după compararea mai multor alternative, computerul reprezintă un auxiliar probat. Sisteme de program cu dialog interactiv şi reprezentare grafică permit o aplicare raţională a procedeelor moderne de proiectare, cu luare în consideraţie a respectivelor condiţii limită. În articol sînt discutate unele principii fundamentale pentru proiectarea unui sistem de reglare, modele parametrice de procese, identificarea computerizată a unor procese dinamice, proiectarea computerizată a unor reglări, cîteva sisteme adaptive de reglare. În final sînt prezentate exemple de aplicare la instalaţii industriale, ţinînd seamă că în ultimii ani, identificarea procesului şi proiectarea de reglări digitale cu pachete de programe, pe bază de OLID (identificarea procesului) şi CADCA (proiectarea regulatorului) au fost de mai multe ori introduse în industrie.

HENSEL, H., ISERMANN, R. şi SCHMIDT-MENDE, P., Chem.-Ing.-Tech., **58**, nr. 11, noiem. 1986, p. 875—887.

E.B.

Probleme cu privire la folosirea unor catozi activaţi la electroliza clorurilor alcaline. În ultimii ani, în literatura de specialitate s-a publicat deseori cu privire la folosirea de catozi cu o mică supratensiune de hidrogen, aşa-numiţii catozi activaţi, la electroliza clorurilor alcaline, părerile autorilor fiind însă diferite: după unii, cu asemenea catozi se poate realiza un cîştig de potenţial de 100—400 mV, funcţie de procedeu, în comparaţie cu catozii obişnuiţi din oţel, iar după alţii, cîştigurile de potenţial nici nu au fost realizate la verificările de laborator. Reluarea problemei de către autori, cu ajutorul unei aparaturi de laborator, a dus la concluzia că posibilul cîştig de tensiune de 300—500 mV, cu ajutorul catozilor activaţi, prin scăderea supratensiunii de hidrogen, nu a fost confirmat prin măsurătorile efectuate la electroliza clorurilor alcaline. Cauza este o activare probabilă a catozilor uzuali de oţel în timpul funcţionării celulei electrolitice. Această activare ar putea fi atribuită reducerii straturilor de oxizi de fier şi formării unei suprafeţe de electrod foarte activ, acoperit cu fier fin divizat, cum şi a unei posibile modificări a acestei suprafeţe şi depolarizări a hidrogenului de către clorul ajuns la electrod, străbătînd diafragma. La densităţile de curent uzuale în tehnică, prin introducerea de catozi activaţi în celule cu diafragmă se poate realiza un cîştig de tensiune de circa 60 mV. Acest cîştig de tensiune justifică folosirea catodului activat în celule de construcţie obişnuită, cu diafragmă de străbatere pe bază de azbest, numai în cazuri excepţionale (costuri foarte mari de energie), ţinînd seamă că stratul activ ar trebui să fie reînoit după fiecare perioadă de funcţionare. Folosirea catozilor activaţi pare, însă, judicioasă, în celule cu membrană schimbătoare de ioni, respectiv la folosirea de membrane de străbatere lipsite de azbest, deoarece în acest caz se aplică densităţi mai mari de curent şi stratul activ fiind mai stabil, funcţionarea catodului este posibilă peste mai multe perioade de funcţionare, fără reactivare.

KLATT, B. şi FINK, H., Chem. Tech. (Leipzig), **38**, nr. 10, oct. 1986, p. 438—440.

E.B.

Cercetarea procesului de electroliză a apei cu electroliţi alcalini la densităţi de curent ridicate. Legat de tendinţele actuale de dezvoltare a utilizării hidrogenului în scopuri energetice, s-au efectuat cercetări pe linia intensificării procedeelor de electroliză a apei cu electroliţi alcalini, folosind densităţi de curent ridicate, pînă la 50 KA/m². A fost elaborat un nou tip de celulă de electroliză. Corpul celulei s-a confecţionat din teflon; electrozii s-au confecţionat din plasă de nichel şi oţel inoxidabil. Drept electrolit s-au folosit soluţii de 7—10 mol/l KOH. S-a stabilit că, folosind densităţi de curent ridicate (pînă la 50 kA/m²), se pot realiza randamente de curent apropiate de 100%. (în raport cu O_2 şi H_2 obţinute) Se dă schema celulei experimentale folosite.

GORBACIOV, A. K., RUBLEVSKI, V. V. şi BOCIN, V. P., J. Prikl. Him. **59**, nr. 11, noiem. 1986, p. 2 483—2 488.

G.G.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Proprietăţile acide şi cele bazice ale hidroxidului de aluminiu în funcţie de compoziţia granulometrică a acestuia. În practica industrială, caracterizarea hidroxidului de aluminiu, $Al(OH)_3$, utilizat drept amorsă în procesul de descompunere a soluţiilor de aluminat, se face folosind drept criteriu practic de caracterizare compoziţia granulometrică a materialului amorsă. S-a stabilit experimental că, în funcţie de condiţiile de precipitare, hidroxidul de aluminiu utilizat drept amorsă diferă nu numai prin granulaţie, ci şi prin structură cristalină. Au fost puse în evidenţă diferenţele structurale care apar în diverse tipuri de $Al(OH)_3$, legate de modificarea proprietăţilor superficiale ale granulelor, în funcţie de *p*H-ul soluţiei de precipitare. Au fost determinate valorile constantelor de aciditate ale hidroxo-complecşilor formaţi pe suprafaţa granulelor hidroxidului de aluminiu amorsă.

LOBOV, V. I., MAVRIN, I. F., KAMINSKAIA, T. V. şi PUTKOVSKI I. I., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **22**, nr. 11, noiem. 1986, p. 1850—1853.

G.G.

Rolul activării mecanice a argilelor în formarea structurii materialelor ceramice. În legătură cu epuizarea avansată a rezervelor naturale de argile superioare, a devenit actuală verificarea zăcămintelor de argile inferioare. Una dintre căile de ameliorare a caracteristicilor argilelor silicioase şi a celor cu conţinut ridicat de mică şi carbonaţi o constituie activarea mecanică prin măcinare în mori, pînă la o granulaţie fină (sub 0,01 mm), şi tratamentul termic (calcinarea), care se face în unele cazuri concomitent cu măcinarea. S-a stabilit că aplicarea tehnologiilor de mai sus pentru tratarea unei game variate de argile inferioare a dus, în toate cazurile, la o îmbunătăţire sensibilă a proprietăţilor materialelor ceramice argiloase, fabricate din materii prime inferioare.

KRUGLIŢKI, N. V., LOVANOV, B. V. şi KUZMOVICI, V. V., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **22**, nr. 11, noiem. 1986, p. 1886—1889.

G.G

Posibilităţi de utilizare a extracţiei cu gaze în domeniul grăsimilor şi uleiurilor. La extracţia substanţelor relativ puţin volatile din materiale solide, efortul care este de aşteptat depinde în mare măsură de capacitatea solventului. Prin alegerea corespunzătoare a solventului, prin amestecuri de solvenţi şi prin efectuarea extracţiei în domeniul miscibilităţii complete, sarcinile realizabile pot fi considerabil mărite. În cazul seminţelor oleaginoase măcinate, rezistenţa la transportul de material se situează în principal în mediul de extracţie. Alte posibilităţi ale extracţiei cu gaze rezidă în separarea acizilor graşi, a grăsimilor şi a componentelor însoţitoare ale grăsimilor. Articolul insistă asupra rezultatelor unor lucrări mai recente.

BRUNNER, G., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **88**, nr. 12, dec. 1986, p. 464—474.

A.W.

Chimizarea gudroanelor de cărbune. În articol se face o trecere în revistă a evoluţiei recente, în practică şi în cercetarea chimizării industriale a gudroanelor de cărbuni. S-au înregistrat progrese atît în valorificarea superioară a gudroanelor şi utilizarea produselor accesibile. Sînt descrise noi metode de obţinere a produselor chimice din gudroane şi noi aplicaţii ale acestor produse. De asemenea sînt tratate subiecte referitoare la: progrese în analiza gudronului şi caracterizarea bitumului, noi procese de cristalizare pentru izolarea naftalinei şi alţi compuşi aromatici din gudron, sinteza solventului organic diizopropilnaftalină şi utilizarea bitumului pentru îmbunătăţirea proprietăţilor de cocsare a cărbunelui.

COLLIN, von G. şi ZANDER, M., Erdol, Erdgaz, Kohle, **102**, nr. 11, noiem. 1986, p. 517—524.

T.S.

Producerea fluoroglucinei prin alchilare. Floroglucina, adică 1, 3, 5-trihidroxibenzenul, este folosită ca intermediar pentru produse farmaceutice şi necesarul se aşteaptă să crească datorită utilizării ei ca hîrtie foto şi ca intermediar pentru agenţii de cuplare. Metoda actual aplicată pentru obţinerea floroglucinei se porneşte de la trinitrotoluen, urmînd o succesiune de reacţii de oxidare, decarbonilare, reducere şi hidroliză. Metoda propusă, similară procedeului de obţinere a fenolului via cumen, foloseşte trialchilarea benzenului cu propenă, urmată de oxidarea în două etape a triizopropilbenzenului şi scindarea în mediu acid. Se pot folosi ca materie primă produsele secundare de la instalaţiile de obţinere a rezorcinei (1,3-dihidroxibenzen).

ITO, K., DOGANE, I. şi TANAKA, K., Hydroc. Process, 65, nr. 11, noiem. 1986, p. 89—90.

T.S.

Efectul modificatorilor de fază apoasă asupra eliberării medicamentului din microperlele de poliacrilamidă. Dintr-o serie de tehnici de polimerizare in situ, utilizabile în condiţionarea preparatelor farmaceutice cu eliberare controlată, s-a analizat polimerizarea în matrice sub formă de perle de acrilamidă. Ca model de substanţă medicamentoasă s-a selectat clorhidratul de fenformin şi dintre modificatorii de fază apoasă s-a ales gelatina şi alginatul de calciu. Microperlele au fost în general sferice şi cu o mărime a particulei cuprinsă într-un domeniu controlat. S-a constatat că creşterea mărimii duce la obţinerea de suprafeţe poroase neregulate cu particule de substanţă activă solidificată. În timpul preparării de microperle, o serie de factori de polimerizare au suferit modificări. Evaluarea factorilor investigaţi s-a efectuat pe baza proprietăţilor farmaceutice ale produselor rezultate. Randamentul total al produsului, conţinutul disponibil de medicament ca şi fluiditatea au fost superioare în prezenţa gelatinei sau alginatului de calciu, ca modificatori de fază apoasă în timpul polimerizării. S-a constatat că mărimea particulei microperlelor a crescut dependent de tipul şi concentraţia modificatorului inclus. Natura poroasă a suprafeţei microperlelor a fost confirmată morfologic cu ajutorul micrografelor cu fascicul electronic. Parametrii de fluiditate au fost îmbunătăţiţi în oricare dintre produsele sub formă de microperle, în comparaţie cu cei ai pulberii de clorhidrat de fenformin netratată. Prezenţa gelatinei în microperlele de poliacrilamidă a determinat o mai bună fluiditate relativă în produs, în concentraţie de pînă la 15%. Microperlele conţinînd alginat de calciu au prezentat parametrii de fluiditate mai buni, creşterea concentraţiei în acest modificator avînd ca rezultat o slabă scădere a fluidităţii datorită creşterii mărimii particulelor de microperle. Includerea unuia din cei doi modificatori schimbă în special diametrul particulei, care este mai mare în cazul utilizării de alginat. De asemenea, concentraţia în modificator de fază apoasă exercită o acţiune direct paralelă asupra mărimii particulei microperlelor obţinute.

EL-SAMALIGY, M. şi MAHMOUD, H., A. Pharm. Ind., 48, nr. 9, sep. 1986, p. 1070—1074.

M.M.

Comprimate cu eliberare controlată. Comprimatele de salicilat de sodiu s-au acoperit cu un amestec conţinînd etilceluloză ca polimer formator de un înveliş sub formă de film şi Span 20, Tween 81 sau Tween 20 ca plastifianţi. O serie de straturi de înveliş au conţinut, de asemenea, zaharază micronizată sau clorură de sodiu ca aditivi hidrofili. S-a măsurat cantitatea de salicilat de sodiu dizolvată şi s-a determinat rezistenţa la rupere a comprimatului şi absorbţia de apă. Cantitatea de apă din comprimate cu straturi de înveliş conţinînd o anumită substanţă a fost aproximativ tot atît de mare ca şi cantitatea de salicilat de sodiu dizolvat. În cazul straturilor de înveliş conţinînd Span 20 ca singurul aditiv, în proporţie de 50% m/m, viteza de eliberare a salicilatului de sodiu din aceste comprimate a corespuns cineticilor de ordin zero. Stratul de înveliş conţinînd 30% Tween 20 m/m a fost mai tare decît cel conţinînd 30% Tween 81 m/m sau Span 20. Diferenţele dintre elasticitatea straturilor conţinînd 30% m/m Span 20, Tween 81 şi Tween 20 nu au fost însemnate ($p > 0{,}05$). Cele mai mici refaceri elastice s-au obţinut în cazul utilizării de Span 20 în proporţie de 50% m/m. În testul de dizolvare, toate comprimatele cu straturi elastice conţinînd agent activ de suprafaţă, ca singur aditiv, au prezentat o cantitate mai mare de apă decît cantitatea de salicilat de sodiu dizolvat din aceste comprimate, în acelaşi timp. În cazul în care singurul aditiv a fost o substanţă solidă, cantitatea de apă într-un comprimat a fost aproximativ tot atît de mare ca şi cantitatea de substanţă activă dizolvată.

LINDHOLM, T., Pharm. Ind, 48, nr. 9, sep. 1986, p. 1075—1078.

M.M.

Balanţă între controalele de proces şi testarea produselor finite. Testarea produsului finit (TPF) cuprinde acele teste care asigură concordanţa cu specificaţia; specificaţia normală fiind cea care prevede satisfacerea cerinţelor legale şi reglementare. Astfel testarea este efectuată exclusiv printr-un control de calitate independent. Testarea de proces (IPC) include toate testările din timpul procesului de fabricaţie şi ambalare, astfel de teste fiind considerate necesare pentru asigurarea desfăşurării producţiei în concordanţă cu cerinţele bunei practici de fabricaţie. Cele două seturi de controale sînt complementare, ambele contribuind la obţinerea parametrilor de asigurare a calităţii totale în vederea unei operaţii de fabricaţie sigură şi eficientă, separat nepunînd în evidenţă nici unul calitatea produsului. Fiecare avantaj şi dezavantaj a fost comparat unul cu celălalt. Testarea de proces prezintă avantaj faţă de testarea produsului finit prin aceea că aplicarea sa permite examinarea unei probe mari în timpul procesului tehnologic şi controlul acestuia pe întregul parcurs. În plus, IPC implică avantaj economic, deoarece dacă este corect aplicată, se utilizează la conducerea şi controlul procesului de fabricaţie dovedindu-se o indicaţie rapidă a problemelor survenite în timpul acestuia, care, dacă nu sînt rezolvate corect, şarja de produs poate fi respinsă. În acelaşi timp, TEP are avantajul de includere a parametrilor critici ai eficacităţii potenţiale a produsului, în timp ce IPC se concentrează asupra parametrilor fizici. Dacă se stabileşte o corelare între cele două testări rezultă date care pot fi considerate o asigurare satisfăcătoare a calităţii produsului finit.

HUTTOR, R. C., Boll. Chim. Farm., 125, nr. 7, iul., 1986, p. 221—227.

M.M.

PETROCHIMIE

Recircularea butan-butenelor la cracare. În diversele scheme de valorificare complexă a fracţiei C_4 de la cracare se recuperează mai întîi butadiena, urmată de separarea butenei ca alcool izobutilic sau MTBE. Rafinatul astfel obţinut conţine butan, izobutan, 1- şi 2-, butenă în proporţii diferite, dependente de natura materiei prime. Această fracţie poate fi folosită la obţinerea metiletilcetonei, alchilare, dispropor-ţionare sau piroliză. Se prezintă rezultatele obţinute în experimentările în staţii-pilot de returnare a rafinatului la piroliză, singur sau în amestec cu fracţii petroliere. Este confirmată posibilitatea aplicării industriale a acestei direcţii de utilizare a amestecului butan-butene pentru creşterea producţiei de etenă şi propenă.

BRIDGES, R. S. şi Hydroc. Process., 65, nr. 11, noiem. 1986, p. 71—74,

T.S.

Procedeu de obţinere a polipropenei în fază gazoasă. Instalaţiile de producere a polipropenei puse în funcţiune în ultimii ani au la bază procese care folosesc catalizatorii cu activitate şi selectivitate ridicată, încît nu mai sînt necesare fazele de separare a reziduului de catalizator şi de îndepărtare a polimerului atactic. În aceste procese, mediul de reacţie este propena lichidă. În procesul UNIPOL PP, reacţia se desfăşoară în fază gazoasă în prezenţa unui catalizator cu activitate ridicată. Se apreciază că aplicarea acestui procedeu se face cu cheltuieli de investiţie şi de operare mai reduse. Procedeul poate fi utilizat şi pentru obţinerea copolimerilor.

BURDETT, I. D., Hydroc. Process., 65, nr. 11, noiem. 1986, p. 75—79.

T.S.

COROZIUNE

Influenţa elementelor de aliere şi însoţitoare asupra proprietăţilor de coroziune ale oţelurilor stabilizate austenitice de CrNi. I — Influenţa Cr. S-a studiat influenţa unor conţinuturi de Cr de 15—20% asupra pasivităţii şi rezistenţei la coroziunea în puncte a X8CrNiTi18. 10 în modele electrolitice (H_2SO_4 0,1 n cu 10^{-4}% KSCN, la 25°C, dezaerate; H_2SO_4 0,1 n + NaCl 0,2 n, aerate la 25°C, respectiv 50°C; Na_2SO_4 0,1 n + NaCl 0,2 n, la 25°C, aerate). Cu creşterea conţinutului de Cr, densitatea curentului de pasivare scade, domeniul de activitate se restrînge şi domeniul de pasivitate se extinde. Densitatea curentului pasiv şi potenţialul de străpungere nu sînt influenţate. Rezistenţa la coroziune în puncte în soluţii neutre şi acide creşte cu conţinutul de Cr. Influenţa aceasta este oarecum diminuată cu creşterea temperaturii.

WERNER, H., VOIGT, CH., RIEDEL, G., ERKEL, K.-P. şi GÜNZEL, M. Korrosion, 17, nr. 6, 1986, p. 273—279.

A.W.

Influenţa elementelor de aliere şi însoţitoare asupra proprietăţilor de coroziune ale oţelurilor stabilizate austenitice de CrNi. III — Influenţa Mn şi a Cu. Influenţa unor conţinuturi de Cu de 0,14—1,98% Cu asupra pasivării şi comportării la coroziunea în puncte a X8CrNiTi18.10 în soluţie acidă (H_2SO_4) şi neutră (Na_2SO_4) la 25°C a fost dedusă din determinări potenţiodinamice de densitate de curent anodic — potenţial (creşterea tendinţei auto-pasivării, îmbunătăţirea rezistenţei la coroziunea în puncte), studiindu-se şi influenţa Cu asupra reacţiei catodice în aceste condiţii. S-a studiat în acelaşi mod şi influenţa unor conţinuturi de 0,21—1,5% Mn în X8CrNiTi18 şi X5CrNi18.10. Din rezultatele obţinute s-au tras următoarele concluzii cu privire la influenţa Cu asupra comportării la coroziune a oţelurilor de CrNi18.10; tendinţa de autopasivare creşte cu scăderea densităţii curentului de pasivare, ea fiind determinată numai de influenţarea proceselor de dizolvare anodică prin îmbogăţirea Cu pe suprafaţa oţelului; rezistenţa la coroziunea străpunsă este îmbunătăţită prin Cu atît în soluţii acide, cît şi neutre. Cu toate că nu se poate pune în evidenţă o influenţă asupra formării de găuri în soluţie neutră, pasivarea punctelor de coroziune străpunsă este favorizată şi în acest caz.

RIEDEL, G., VOIGT, CH., WARNER, H., GÜNZEL, M. şi ERKEL, K.-P., Korrosion, 17, nr. 6, 1986, p. 287—295.

A.W.

Caracterizarea climatului tropical-umed al Cubei în privinţa coroziunii atmosferice şi comparaţia cu unele ţări europene. S-au măsurat umiditatea relativă, temperatura, ploile, durata strălucirii solare şi radiaţia globală la trei staţiuni de expunere la intemperii, pe perioade de 1, 8 şi 11 ani şi s-a făcut o comparaţie cu rezultatele obţinute la unele staţiuni europene amplasate în ţările CAER. Prezenţa unui film de electrolit pe suprafeţele metalice şi grosimea lui s-au determinat cu ajutorul unui detector special care măsoară modificările rezistenţei electrice. Rezistenţa electrică a filmului de electrolit şi grosimea lui scad cu creşterea temperaturii. Se discută influenţa factorilor climatici asupra comportării la coroziune a unor materiale. Concluziile trase sînt următoarele: la o umiditate atmosferică relativă de peste 80%, rolul hotărîtor îl are diferenţa mare de temperatură între climatul umed-tropical al Cubei şi climatul unor ţări europene din CAER; în climatul Cubei, rezistenţa electrică a filmului de electrolit creşte în regiunile continentale cu temperatura, în timp ce grosimea lui scade; explicîndu-se astfel o coroziune mai puternică la temperaturi mai mici; influenţa precipitaţiilor asupra coroziunii poate diferi după climă.

CORVO, F., ABREU, A., BETANCOURT, N., GONZALEZ, M. I., LEÓN, I. şi MARBOT, R., Korrosion, 17, nr. 6, 1986, p. 296—303.

A.W.

POLUARE. APE REZIDUALE

Definirea problemelor şi găsirea conceptului la o purificare termică a aerului rezidual. Proprietăţile unui aer rezidual şi anumite condiţii limită influenţează punerea problemelor şi găsirea conceptului cu privire la o instalaţie de purificare termică a acestui aer. Criteriile legate de proprietatea unui aer rezidual sînt: variaţiile la cantitatea aerului rezidual, încărcarea cu diferite substanţe, variaţiile conţinutului de oxigen şi componentele anorganice din aer rezidual sau carburant. Ele trebuie determinate calitativ şi chiar cantitativ, deoarece au consecinţe directe asupra conceptului instalaţiei. De exemplu, variaţii rapide, în decurs de cîteva secunde, ale cantităţii de aer rezidual necesită construcţii speciale de arzătoare sau camere de combustie; devieri mari observate la încărcare influenţează conceptul de securitate. Pentru conceptul unei instalaţii de purificare termică este importantă şi cunoaşterea şi considerarea corespunzătoare a condiţiilor locale şi instalaţiilor de infrastructură, care au o puternică influenţă şi asupra costurilor. Pentru ca din detaliile definirii problemelor să se proiecteze o instalaţie pentru purificarea termică a aerului rezidual este necesară stabilirea unor concepte de procedeu pentru grupele unor funcţii principale: tehnica securităţii, tehnica combustiei (cu luarea în consideraţie a greutăţilor care se pot ivi din cauza variaţiilor proprietăţilor aerului rezidual), folosirea căldurii, dispozitive de transport, purificarea ulterioară a gazului rezidual; tehnica conducerii procesului. Între diferitele grupe de funcţii principale există multe dependenţe directe şi indirecte, atît la conceptul procedeului cît şi la funcţionare, cărora trebuie dată multă atenţie la proiectare. Sînt indicate cîteva exemple de asemenea dependenţe.

HÜNING, W., Chem.-Ing.-Tech., 58, nr. 11, noiem. 1986, p. 856—866.

E.B.

Cercetarea procesului de epurare a apelor reziduale fără folosire de reactivi. În ultimii ani s-au întreprins o serie de cercetări pe linia epurării apelor reziduale fără consum de reactivi, în particular sterilizarea sub acţiunea curentului electric a apelor cu conţinut de bacterii. Se descrie o instalaţie experimentală utilizată pentru sterilizarea apelor cu conţinut de bacili Coli, compusă dintr-o celulă de electroliză cu diafragmă, prevăzută cu electrozi din grafit. S-a stabilit că gradul de sterilizare a unor ape puternic infectate (indice de bacil Coli 10^7—10^9) depinde de intensitatea de curent folosită. La densităţi de curent de 0,04 A/cm², sterilizarea este practic totală.

MARKITANOVA, L. I., ZENIN, G. S., SOKOLSKAIA, R. A. şi BOGATÎH, S. A., J. Pricl. Him., 59, nr. 11, noiem. 1986, p. 2561—2564.

G.G.

DIVERSE

Tehnologii sărace în produse reziduale în industria chimică — Stadiul actual şi tendinţe de dezvoltare. Crearea de tehnologii sărace în produse reziduale sau lipsite de acestea în vederea realizării unor circuite închise de materiale şi unor noi soluţii pentru valorificarea unor produse reziduale nefolosite pînă în prezent ca materii prime secundare reprezintă o sarcină primordială pentru industria chimică. Probleme legate de materii prime constrîng chimia modernă din toate ţările spre deschiderea de noi surse de materii prime şi prelucrarea lor la producţia cea mai favorabilă din punct de vedere economic pe baza materiilor prime obţinute şi spre prelucrarea lor în produse cu înaltă valoare de utilizare. În articol sînt prezentate unele probleme legate de materii prime minerale, ţiţei, metan şi cărbuni, precum şi de cei mai importanţi auxiliari ai industriei chimice, anume apa şi energia. În legătură cu problemele legate de materii prime şi de cerinţele unei utilizări raţionale a apei şi unei utilizări raţionale a energiei, dezvoltarea şi introducerea unor tehnologii sărace în produse reziduale sau lipsite de aceste produse reprezintă o importantă direcţie strategică a protecţiei mediului înconjurător în industria chimică. Premizele tehnico-ştiinţifice şi economice pentru o producţie săracă în produse reziduale sînt existente în esenţă pentru următoarele ramuri ale industriei chimice: fabricarea acidului sulfuric, amoniacului, acidului azotic, îngrăşămintelor cu fosfor, clorului şi hidroxidului de sodiu, prelucrarea ţiţeiului şi petrochimie, producerea de termoplaste, fibre sintetice, antidăunători. Mai trebuie completate sau create premize pentru: fabricarea de sodă, acid fosforic, îngrăşăminte cu azot, carbid, carbochimie, producţia de elastomeri, viscoză şi pigmenţi. Pentru

evaluarea exactă a tehnologiilor sînt prezentate două exemple: fabricarea acidului sulfuric şi fabricarea acidului azotic. Pentru ramurile industriei chimice pentru care nu s-au dat încă premize suficiente în vederea unei producţii sărace în produse reziduale, trebuie create aceste premize printr-o cercetare tehnologică intensivă. Sînt schiţate cîteva tendinţe de dezvoltare în acest sens pentru unele ramuri ale industriei chimice din R.D.G.

ASPERGER, K., Chem. Tech. (Leipzig), **38**, nr. 10, oct. 1986, p. 413—416
E.B.

Despre activitatea biologică a vitaminei E. Vitamina E este noţiunea generală pentru toţi tocoferolii şi tocotrienolii biologic activi. De multe ori, prin vitamină E se înţelege D-α--tocoferolul existent în natură. Tocoferolii naturali şi sintetici manifestă diferenţe apreciabile în privinţa activităţii lor biologice. Semnificaţia fiziologică a RRR-α-tocoferolului liber, în comparaţie cu toţi ceilalţi tocoferoli şi derivaţii lor, devine evidentă cînd se ia în consideraţie conţinutul de tocoferol al ţesuturilor şi celulelor umane. Necesarul uman de vitamină E este satisfăcut printr-o valorificare preferenţială a D-α-tocoferolului din alimentaţie. Activitatea biologică relativ mai mare a acestuia este dovedită printr-un mare număr de teste relevante, precum şi prin studii clinice. Se prezintă superioritatea singurului izomer natural, a RRR- sau D-α-tocoferolului, în cazul omului.

WALLAT, S., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **88**, nr. 12, dec. 1986, p. 485—490
A.W.

Aspecte ale mediului înconjurător în cazul maladiilor profesionale ale pielei. În multe cazuri, dermatitele de contact profesionale pot fi cauzate de contactul cu substanţe chimice sau agenţi fizici, dar dezvoltarea lor poate depinde, de asemenea, de agenţi fizici din mediul înconjurător. O dermatită poate fi declanşată şi de alergene, într-un număr suficient să contamineze suprafeţele, dar aceste cazuri nu sînt tot atît de frecvente ca cele produse de substanţele iritante. În al doilea rînd, substanţele de contact datorate profesiei, pot ajunge în aer sub formă de molecule, particule sau picături, cauzînd astfel maladii ale pielei. În al treilea rînd, umiditatea atmosferică minimă, în afară de faptul că ea însăşi cauzează dermatită, poate în egală măsură să favorizeze activitatea substanţelor iritante şi alergene. În cazul în care un alergen destul de puternic este responsabil de dermatite de contact alergice, într-o întreprindere industrială, se recomandă părăsirea acesteia în întregime pentru o perioadă lungă de timp mai curînd decît transferul diferitelor activităţi într-o altă zonă de lucru. Se exemplifică cazul 1, 2-benzizotiazolin-3-ona, BIT, din biocidele Proxel, într-o întreprindere de fabricaţie a emulsiilor vinilice (dispersii stricte) pentru utilizare în vopselele sub formă de emulsie. Alergenul nefiind volatil, a cauzat dermatite la un număr însemnat de operatori la care s-a determinat o concentraţie de biocid Proxel de 20—30%. Aceasta a fost cea mai probabilă sursă de inducere a sensibilizării. Deşi s-a scăzut concentraţia în BIT din Proxel pînă la 0,01 şi 0,05%, toţi operatorii sensibilizaţi au continuat să prezinte dermatite chiar după părăsirea respectivului loc de lucru timp de cîteva săptămîni pînă la cîteva luni. Cînd un iritant este capabil să pătrundă în aer sub forma unui invizibil aerosol, devine posibilă o cauză a dermatitelor de contact, cum s-a constatat, de exemplu, în cazul unor operaţii dintr-o întreprindere în care se lucra cu extract de Cichorium intybus var. foliosum. Umiditatea scăzută mai degrabă măreşte efectul iritant al unor factori cum ar fi particulele de minerale vegetale care sînt higroscopice, angulare sau inflexibile, ozonul din maşini de copiat „uscat", amoniacul din maşini de copiat „umed", formaldehida, decît să constituie ea însăşi o cauză de dermatite.

RYCROFT, R. I. G., Dermatosen in Beruf und Umwelt, **34**, nr. 6, iun. 1986, p. 155—159.
M.M.

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE

REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sectorul VI, 77 101 Bucureşti, CP 12—202, telefon 492260, telex 10944 ichim.
Administraţia: I.A.D.T.I.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 49 53 54 sau 49 65 80, int. 148; cont virament 30.14.6.03.01, B.N.R.S.R filiala sectorului IV, Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei; Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia — sector export—import presă, P.O. Box 12— 201, telex 10376 — prsfir, Bucureşti Calea Griviţei nr. 64 — 66. România.

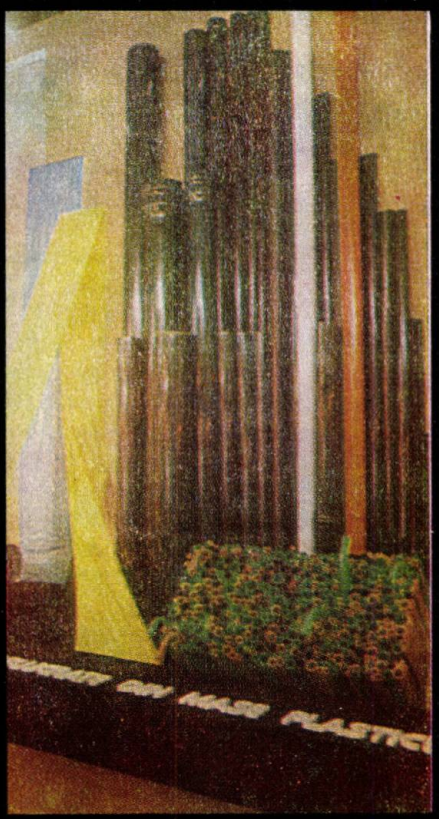
Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă, nr. 133—135, Bucureşti

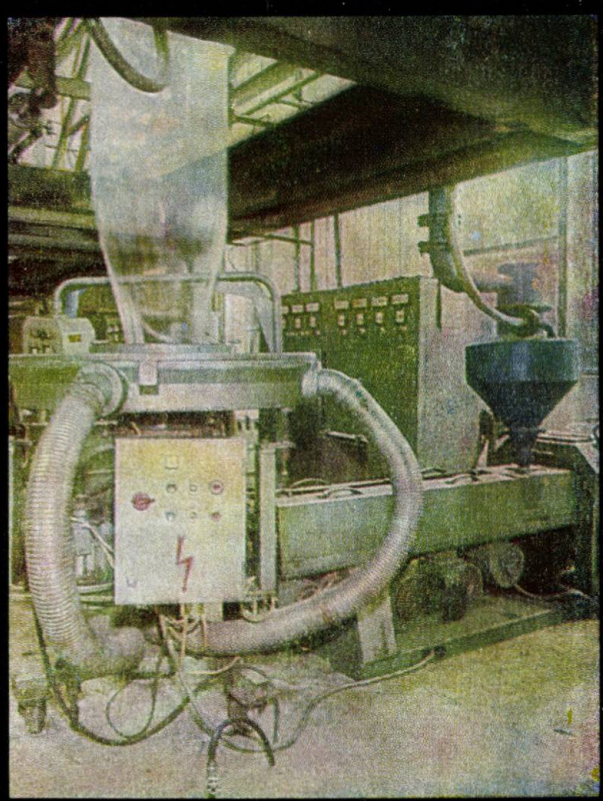
Index 44304

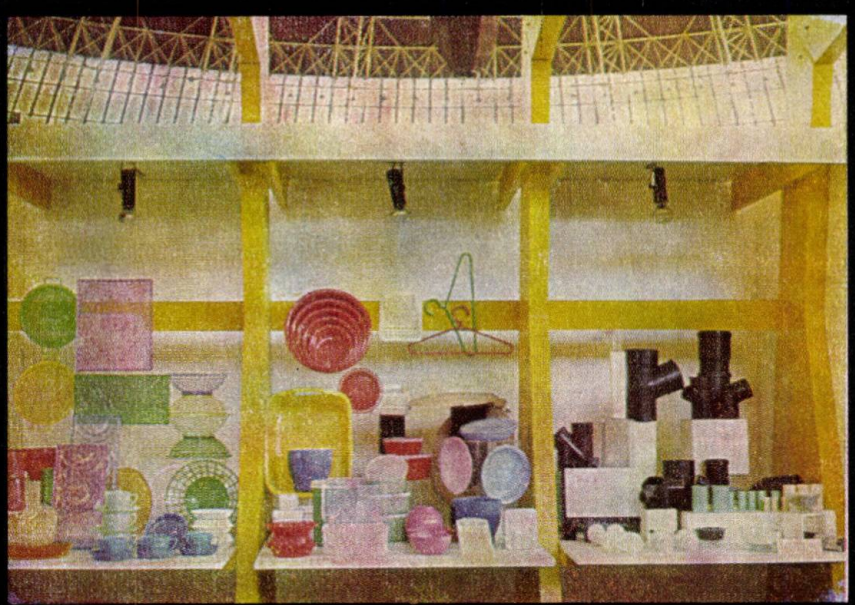
romanian processed plastics

INDUSTRIAL CENTRAL FOR PLASTICS PROCESSING
PRODUCES AND DELIVERS A GREAT VARIETY OF:

- *HIGH AND LOW DENSITY POLYETHYLENE PROCESSED ITEMS*
- *POLYVINYL CHLORIDE PROCESSED ITEMS*
- *POLYSTYRENE PROCESSED ITEMS*
- *POLYPROPYLENE PROCESSED ITEMS*







DANUBIANA Foreign Trade Company
10, Republicii Blvd., Telephone: 15.60.51; 15.60.52
Telex: 11184, 11697; Danex
P.O.B.: 1—74; BUCHAREST—ROMANIA

Danubiana

foreign trade company

10, Republicii Blvd.; Telephone: 15.60.51; 15.60.52
Telex: 11184, 11697; Danex
P.O.B.: 1 — 74, BUCHAREST — ROMANIA

DANUBIANA — Foreign Trade Company set up in 1950, is well-famed for having the longest activity in the field of commerce and foreign trade cooperation for basic petrochemical and chemical products.

DANUBIANA exports products turned out by the following ndustrial Centrals:

— Industrial Central for Refineries and Petrochemistry, Brazi
— Industrial Central for Refineries and Petrochemistry, Pitești
— Industrial Central for Rubber Processing, Bucharest
— Industrial Central for Synthetic Fibres and Yarns, Săvinești
— Industrial Central for Inorganic Products, Rîmnicu-Vîlcea
— Industrial Central for Plastic Materials Processing, Bucharest

DANUBIANA offers an export list including both basic and inorganic chemicals and petrochemical products, used in almost all industrial domains.

DANUBIANA also conducts import operations for various products such as raw materials, catalysts, polymers, certain solvents, pesticides, substances used in laboratory analyses a.o.

DANUBIANA develops a large activity of promoting economic relationships, by participating in numerous international manifestations, on all continents, such as exhibitions, symposiums, general or specialized fairs, organized both by the Company itself and by the Chamber of Commerce and Industry of the Socialist Republic of Romania holding commercial and cooperation relationships with 5,720 firms, all over the world.

Another form of cooperation (besides long-term contracts for import/export, long-term conventions, or other activities) is represented by ventures with joint capital, Romanian and foreign, set up in various countries of the world and working in the field of commercializing chemical products such as, for instance:

DECOFRA in France
CONTICHEMIE in the Federal Republic of Germany
ARCODE in Great Britain
ROMITAL in Italy
CAROCHEM in Spain
AMROCHEM in the United States of America.

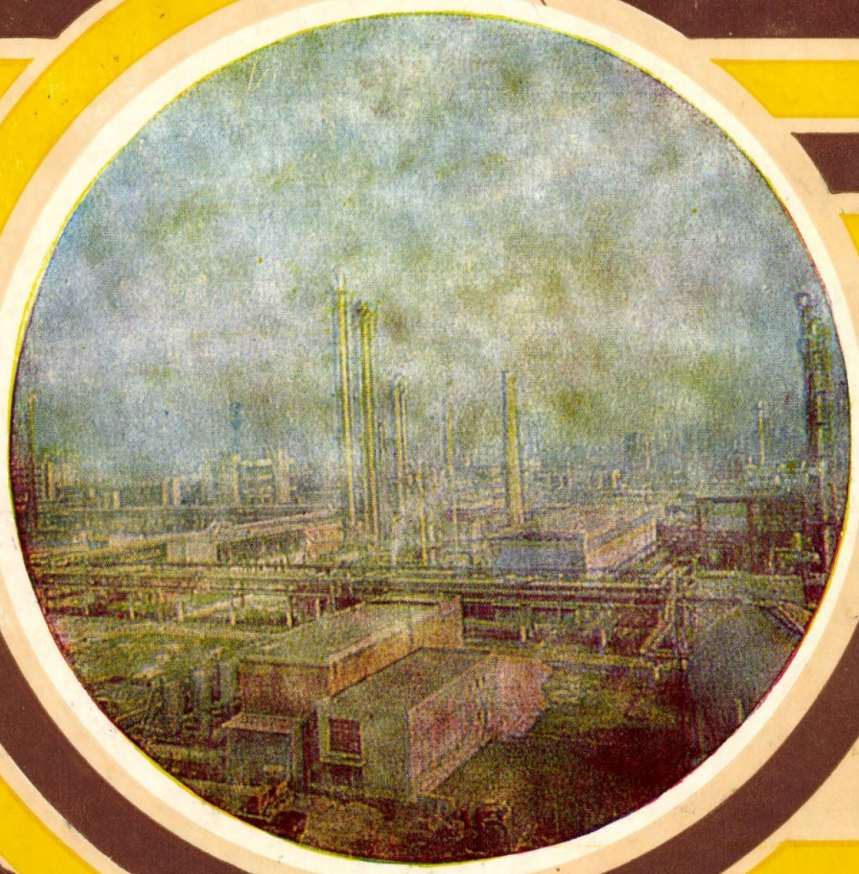
DANUBIANA — Foreign Trade Company has been largely noted for its activity on the occasion of various exhibitional manifestations, a number of products presented being awarded diplomas.

DANUBIANA — Foreign Trade Company was awarded several distinctions, among which we mention — the International Trophee for Quality — Madrid, 1976, The Gold Mercury, 1980 a.o., a fact which constitutes an acknowledgement of its activity.

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE PRODUSE ANORGANICE RÎMNICU VÎLCEA

COMBINATUL CHIMIC RÎMNICU VÎLCEA

str. Uzinei nr. 1. • Telefon: 16101; 16106; • Telex: 048271



PRODUCE ŞI LIVREAZĂ

PRODUSE CHIMICE ANORGANICE

- sodă caustică solidă
- sodă caustică soluţie
- acid clorhidric de sinteză
- acid clorhidric organic
- clor lichid

PRODUSE ORGANICE CLORURATE

- tetraclorură de carbon
- percloretilenă
- metilcloroform
- clorură de etil
- etilenclorhidrină

PRODUSE DE SINTEZĂ ORGANICĂ

- octanol
- n. butanol
- izobutanol
- propilenglicol
- diverse amine

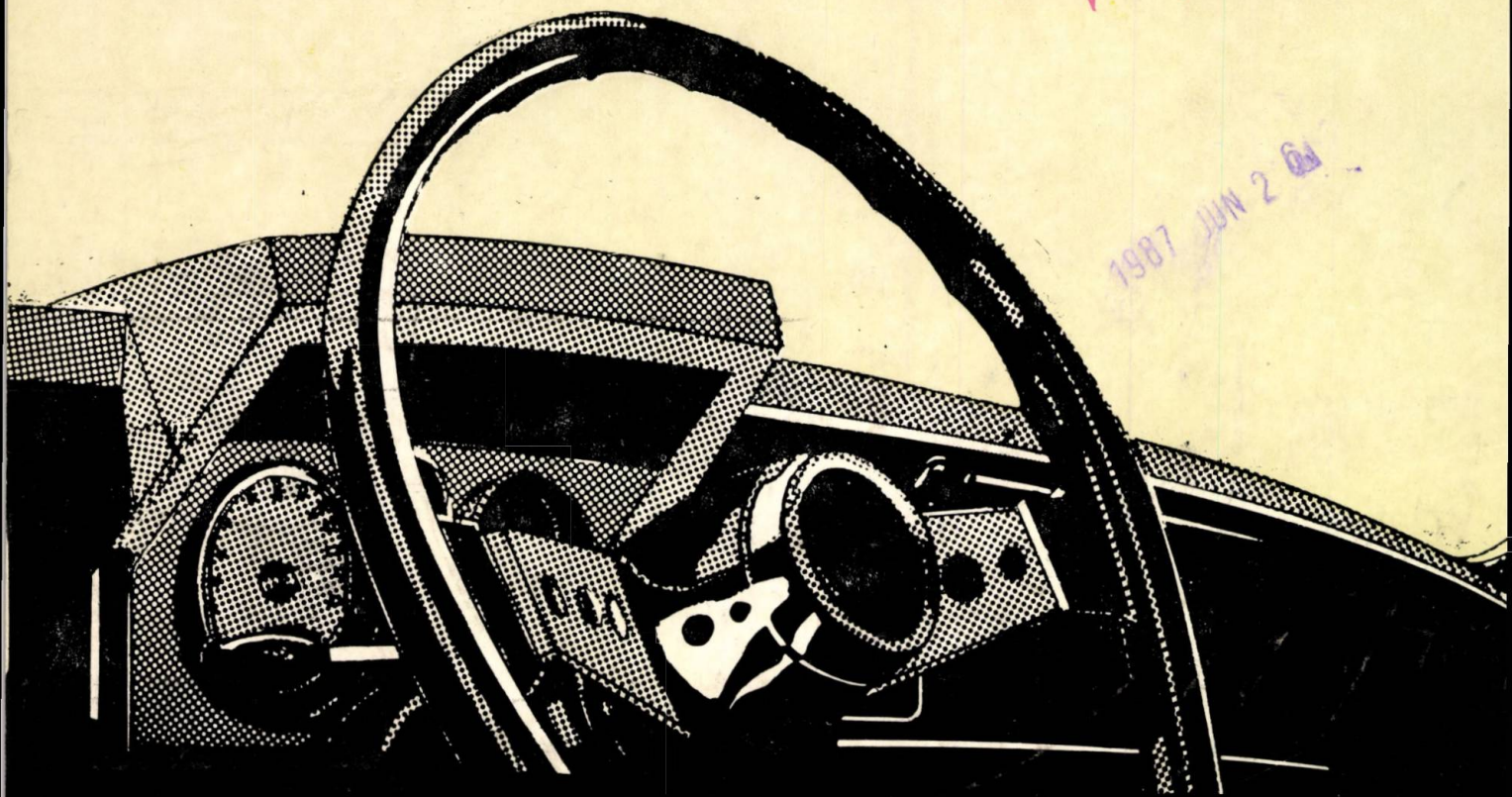
PRODUSE MACROMOLECULARE

- Policlorură de vinil OLTVIL^{R}
  - OLTVIL^{R} tipurile: S58, S61, S64, S67, S70 — de uz general
  - OLTVIL^{R} pentru folii uz alimentar
  - OLTVIL^{R} de uz biomedical
  - OLTVIL^{R} SE pentru uz electrotehnic
- Copolimer clorură de vinil-acetat de vinil

EXPORTATOR: DANUBIANA, Întreprindere de comerţ exterior Bucureşti—ROMÂNIA
10 Bulevardul Republicii, Telefon: 15.60.51; 15.60.52, Telex: 11184; Danex, Căsuţa poştală: 1—74

"PECO" SOLE DISTRIBUTOR OF ROMANIAN PETROLEUM PRODUCTS

COMERCIALIZAREA PECO PROD. PETROLIERE



1987 JUN 2

"PECO" HEAVY DUTY GEAR OILS

SAE 80 SAE 90 SAE 140

Heavy duty extreme pressure, lubricants for hypoid or bevel axles, gear and steering boxes.
They meet the API Service classification GL-5 and also MIL-L 2105 B.
Exceptional performance and stability.
They are recommended to be used in accordance with the manufacturer's indications concerning viscosity and service severity.

Exporter:
PETROLEXPORT-IMPORT
BUCHAREST—ROMANIA • Bd. Magheru 1—
Tel. 15.25.20; 16.38.40 Telex: 11519 a Petex

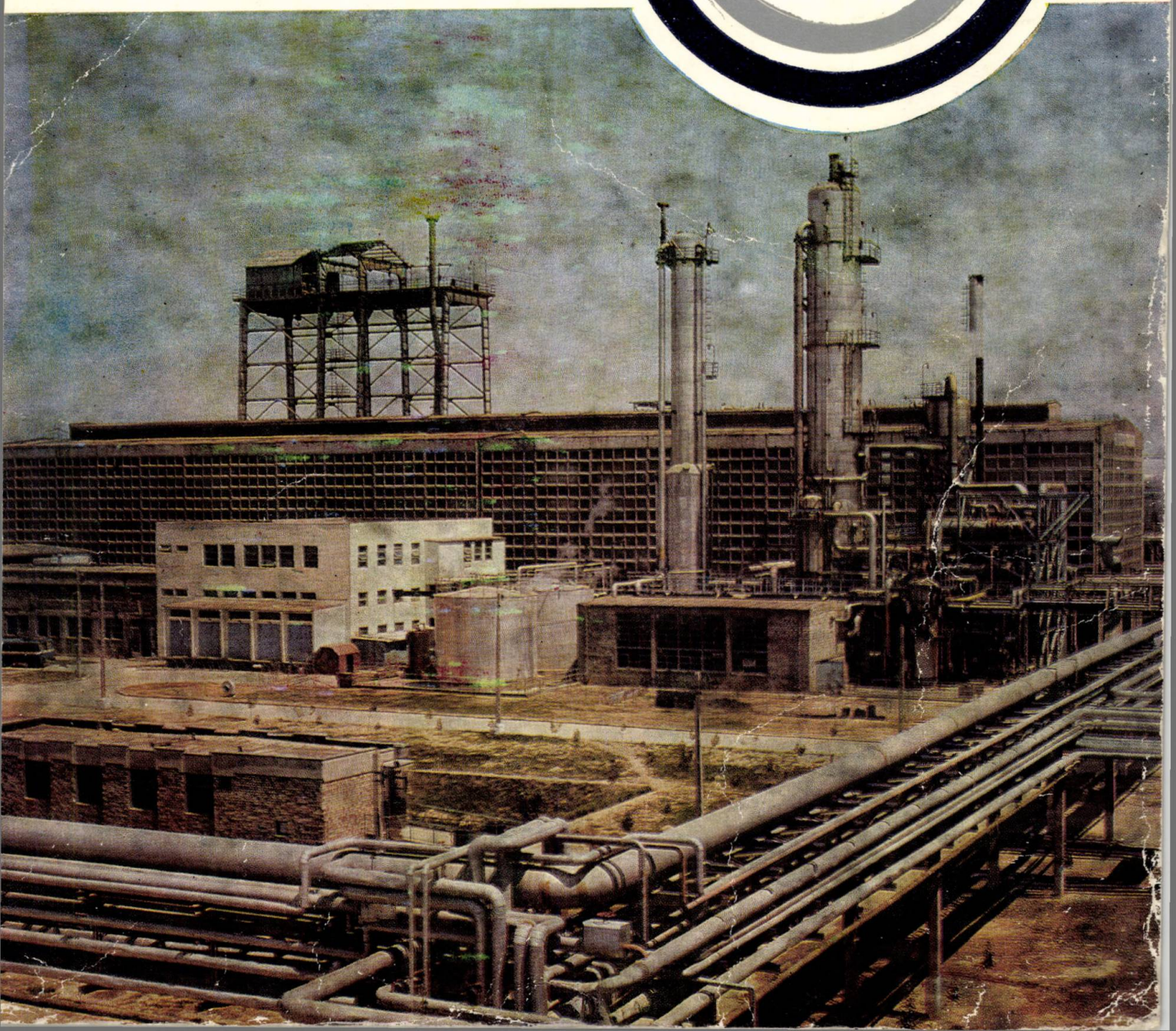
E1446 66
05

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

mai 1987
vol. 38 pag. 369—456
Chem. Abs.:
RCBUAU 38 (5) 369—456 (1987)

5



AZOMUREȘ®

TÎRGU-MUREȘ

UZINA DE MATERIALE FOTOSENSIBILE

- FILME RADIOGRAFICE INDUSTRIALE
- FILME PENTRU PROSPECȚIUNI GEOLOGICE
- FILME FOTOTEHNICE NESENSIBILIZATE ȘI ORTOCROMATIZATE
- FILME TERMOSTABILE DE SONDĂ
- FILME DE AEROFOTOGRAFIERE
- FILME SELECȚIE DE CULOARE
- FILME RADIOGRAFICE MEDICALE
- FILM CINEPOZITIV ALB-NEGRU ȘI COLOR
- FILME REVERSIBILE ALB-NEGRU
- HÎRTII FOTOTEHNICE
- HÎRTIE FOTOGRAFICĂ ALB-NEGRU ȘI COLOR
- SETURI DE PRELUCRARE

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

mai 1987
vol. 38, pag. 369 — 456
Chem. Abs.:
RCBUAU 38(5) 369 — 456 (1987)

5

COLEGIUL DE REDACŢIE

MARIA IONESCU (preşedinte); GAVRIL MUSCA (vicepreşedinte); SEVER ŞERBAN (vicepreşedinte).
FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; MIHAI ELIAN; EMIL GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUŢĂ; CONSTANTIN SÂRBU; TEODOR ŞUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU
NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacţie); CAMELIA STANCIU (redactor)

A. CĂLUŞARU

Expresia matematică nenumerică a structurii şi a reacţiilor chimice. III. Matrice pentru mecanisme tipice în centri de reacţie cu atomi 373

M. IOVU şi F. ISPAS

Produşi de condensare a sării disodice a 4,4'-dihidroxidifenilmetanului cu compuşi monoclormetilaţi aromatici 380

V. BURGHELEA, M. VINCZE, R. STOICA şi C. PÎRLOG

Sinteza amidelor acizilor graşi 385

N. NAUM, K. G. WEN, V. ABABI şi N. BÎLBĂ

Izomerizarea xilenilor pe catalizatori zeolitici. III. Izomerizarea *m*-xilenilor pe zeoliţi de tip Y, mordenit şi ZSM-5 389

I. VARTIRES, V. POPESCU şi N. SPĂTARU

Studiul interfeţelor celulei fotoelectrochimice cu anod de TiO_2 în vederea îmbunătăţirii parametrilor de funcţionare 394

I. MIHALCEA, S. JIPA, J. PĂUN, S. ILIE şi C. CAZAC

Lioluminescenţa sulfatului de magneziu activat cu disprosiu 398

A. ZAHARIA, N. LUCA, C. BECHERESCU, G. VASILESCU şi L. FILIPESCU

Rezistenţa mecanică a îngrăşămintelor granulate. III. Ureea 402

G. MARA, M. NEMEŞ şi I. RĂDOI

Oxidarea electrochimică a dimetilsulfurii la dimetilsulfoxid 408

R. I. FILIP, C. CALISTRU şi V. FILIP

Modelarea macrocinetică a procesului industrial de electroliză a soluţiilor apoase concentrate de clorură de sodiu prin procedeul cu catod de mercur. III. Modelarea procesului global 412

C. RADU

Determinarea duratei optime de utilizare a catalizatorului prin aplicarea programării dinamice în conducerea proceselor chimice 416

G. BOZGA, R. MIHAIL şi M. GEORGESCU

Conducerea optimală a reactoarelor cu deplasare. III. Reactoare de piroliză a hidrocarburilor 419

P. VASILESCU, I. VOIN şi C. IACOB

Spălarea cablului poliacrilonitrilic utilizînd radiotasori 425

D. DUMITRESCU şi L. KÉKEDY

Recunoaşterea formelor, o metodă modernă de interpretare a datelor analitice. II. Clasificarea unor ape minerale indigene pe baza datelor de analiză chimică 428

E. HOPÎRTEAN, E. ŞTEFĂNIGĂ şi H. LINGNER

Studiu privind elaborarea electrozilor industriali de *p*H 432

SCURTE COMUNICĂRI

A. MELLAH

Determinarea compoziţiei optime a unui catalizator solid 435

Biotehnologie 437 • Brevete 372, 407, 436, 438 • Documentare 448 • Noutăţi pe meridiane 439
Recenzii 384, 388, 393, 401, 411, 415, 424

Coperta: Combinatul Chimic — Slobozia.

CONTENTS

A. CĂLUȘARU

Mathematical Numerical Expression of Chemical Structures and Reactions. III. Matrix for Typical Mechanisms in Reaction Centers with Two Atoms 373

M. IOVU, F. ISPAS

Condensation Products of 4,4'-dihydroxy-phenylmethane Disodic Salt with Aromatic Monochloromethylated Compounds 380

V. BURGHELEA, M. VINCZE, R. STOICA, C. PÎRLOG

Aspects of Fatty Acids Amides Synthesis 385

N. NAUM, R. G. WEN, V. ABABI N. BÎLBĂ

Isomerization of Xylenes on Zeolitic Catalysts. III. Isomerization of *m*-Xylenes on Mordenite, ZSM-5 and Y Type Zeolites 389

I. VARTIRES, V. POPESCU, N. SPĂTARU

Study of Interference of Photoelectrochemical Cell with TiO_2 Anode for Improvement of Functioning Parameters 394

I. MIHALCEA, S. JIPA, J. PĂUN, S. ILIE, C. CAZAC

Lyoluminiscence of Dysprosium Activated Magnesium Sulphate 398

A. ZAHARIA, N. LUCA, C. BECHERESCU, G. VASILESCU, L. FILIPESCU

Mechanical Strength of Prilled Fertilizers. III. Urea 402

G. MARA, N. NEMEȘ, I. RĂDOI

Electrochemical Oxidation of Dimethyl-Sulphide to Dimethylsulphoxide 408

R. I. FILIP, C. CALISTRU, V. FILIP

Macrokinetic Modelling of Large Scale Electrolysis of Concentrated Sodium Chloride Aqueous Solutions by Mercury Cathode Process. III. Overall Process Modelling 412

C. RADU

Determining of Optimal Working Time of the Catalyst by Application of Dynamic Programming in Chemical Processes 416

G. BOGZA, R. MIHAIL, M. GEORGESCU

Optimal Operation of Displacing Reactors. III. Hydrocarbon Pyrolysis Reactors 419

P. VASILESCU, I. VOIN, C. IACOB

Study of Polyacrylonitrile Cable Washing with Radiotracers 425

D. DUMITRESCU, L. KÉKEDY

Pattern Recognition, New Method of Analytical Data Interpretation. II. Classification of Indigeneous Mineral Waters Based on Chemical Analysis Data 428

E. HOPÎRTEAN, E. ȘTEFĂNIGĂ, H. LINGNER

Study of Industrial *p*H Electrodes Manufacturing 432

BRIEF REPORTS

A. MELLAN

Optimal Composition of a Solid Catalyst 435

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R–77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12–202. România
Cover: Chemical Plant-Slobozia

СОДЕРЖАНИЕ

А. КЭЛУШАРУ

Числовое математическое выражение структуры и химических реакций. III. Матрицы для типичных механизмов в реакционных центрах с двумя атомами 373

М. ИОВУ, Ф. ИСПАС

Продукты конденсации динатриевой соли 4,4'-дигидроксидифенилметана с ароматическими монохлорметилированными соединениями 380

В. БУРГЕЛЯ, М. ВИНЦЕ, Р. СТОЙКА, К. ПЫРЛОГ

Аспекты синтеза амидов жирных кислот 385

Н. НАУМ, К. Г. ВЕН, В. АБАБИ, Н. БЫЛЬБЭ

Изомеризация ксилолов на цеолитных катализаторах. III. Изомеризация *m*-ксилола на цеолитах типа Y, морденит и ZSM-5 389

И. ВАРТИРЕС, В. ПОПЕСКУ, Н. СПЭТАРУ

Изучение поверхностей раздела фотоэлектрохимической ячейки с анодом из TiO_2 с целью улучшения рабочих параметров 394

И. МИХАЛЬЧА, С. ЖИПА, Ж. ПЭУН, С. ИЛИЕ, К. КАЗАК

Лиолюминисценция активированного диспрозием сульфата магния 398

А. ЗАХАРИЯ, Н. ЛУКА, К. БЕКЕРЕСКУ, Г. ВАСИЛЕСКУ, Л. ФИЛИПЕСКУ

Механическая прочность гранулированных удобрений. III. Мочевина 402

Г. МАРА, М. НЕМЕШЬ, И. РЭДОЙ

Об электрохимическом окислении диметилсульфида в диметилсульфоксид 408

Р. И. ФИЛИП, К. КАЛИСТРУ, В. ФИЛИП

Макрокинетическое моделирование промышленного процесса электролиза концентрированных водных растворов хлористого натрия ртутно-катодным методом. III. Моделирование глобального процесса 412

К. РАДУ

Определение оптимальной продолжительности работы катализатора применением динамического программирования в управлении химическими процессами 416

Г. БОГЗА, Р. МИХАИЛ, М. ДЖОРДЖЕСКУ

Оптимальное управление реакторами с перемещением. III. Реактора для пиролиза углеводородов 419

П. ВАСИЛЕСКУ, И. ВОЙН, К. ЯКОБ

Изучение промывки полиакрилонитрильного кабеля с помощью радиоиндикаторов 425

Д. ДУМИТРЕСКУ, Л. КЕКЕДИ

Распознание форм — прогрессивный метод интерпретации аналитических данных. II. Классификация некоторых румынских минеральных вод на основе данных химического анализа 428

Е. ХОПЫРТЯН, Е. ШТЕФЭНИГЭ, Х. ЛИНГНЕР

Изучение разработки промышленных электродов *p*H 432

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

А. МЕЛЛАН

Определение оптимального состава твердого катализатора 435

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R–77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12–202, România
Обложка: Химический комбинат Слобозия.

INHALT

A. CĂLUȘARU

Nicht nummerischer mathematischer Ausdruck der Struktur und der chemischen Reaktionen. III. Matrices für typische Mechanismen in den Reaktionsstellen mit zwei Atomen 373

M. IOVU, F. ISPAS

Kondensationsprodukte des Dinatriumsalzes des 4,4'-Dihydroxydiphenylmethans mit aromatischen Monochlormethylatverbindungen 380

V. BURGHELEA, M. VINCZE, R. STOICA, C. PÎRLOG

Synthese der Fettsäurenamide 385

N. NAUM, K. G. WEN, V. ABABI, N. BÎLBĂ

Isomerisierung der Xilole auf Zeolithkatalysatoren. III. Isomerisierung der *m*-Xilole auf Zeolithen von Y-, Mordenith- und ZSM-5-Typ 389

I. VARTIRES, V. POPESCU, N. SPĂTARU

Untersuchung der Interferenzen der photoelektrochemischen Zelle mit TiO_2-Anode zur Verbesserung der Betriebsparameter 394

I. MIHALCEA, S. JIPA, J. PĂUN, S. ILIE, C. CAZAC

Thyolumineszenz des mit Disprosium aktivierten Magnesiumsulfats 398

A. ZAHARIA, N. LUCA, C. BECHERESCU, C. VASILESCU, L. FILIPESCU

Mechanische Festigkeit der granulierten Düngemittel. III. Der Harnstoff 402

G. MARA, M. NEMEȘ, I. RĂDOI

Elektrochemische Oxydation des Dimethylsulfids zu Dimethylsulfoxid 408

R. I. FILIP, C. CALISTRU, V. FILIP

Makrokinetische Modellierung des industriellen Elektrolyseprozesses der konzentrierten wässerigen Natriumchloridlösungen über das Verfahren mit Quecksilberkathode. III. Modellierung des Globallprozesses 412

C. RADU

Bestimmung der optimalen Anwendungsdauer des Katalysators durch die Anwendung der dynamischen Programmierung in der Führung der chemischen Prozesse 416

G. BOZGA, R. MIHAIL, M. GEORGESCU

Optimale Führung der Verschiebungsreaktoren. III. Reaktoren für die Pyrolyse der Kohlenwasserstoffe 419

P. VASILESCU, I. VOIN, C. IACOB

Untersuchung des Waschprozesses des Polyakrilnitrilkabels mit Hilfe der Radiospurenzieher 425

D. DUMITRESCU, L. KÉKEDY

Formenerkennung, eine moderne Methode zur Auswertung der analytischen Daten. II. Klassifizierung einiger heimischer Mineralwässer auf Basis der chemischen Analysedaten. 428

E. HOPÎRTEAN, E. ȘTEFĂNIGĂ, H. LINGNER

Untersuchung der Herstellung der industriellen *p*H-Elektroden 432

KURZBERICHTE

A. MELLAH

Bestimmung der optimalen Zusammensetzungen eines festen Katalysators 435

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C P. 12—202, România
Titelbild: Das Chemische Kombinat– Slobozia

SOMMAIRE

A. CĂLUȘARU

Expression mathématique nonnumérique de la structure et des réactions chimiques. III. Matrices pour mécanismes typiques en centres de réaction à deux atomes 373

M. IOVU, F. ISPAS

Produits de condensation du sel disodique du 4,4'-dihydroxydiphényl-méthane avec les composés monochlorméthylés 380

V. BURGHELEA, M. VINCZE, R. STOICA, C. PÎRLOG

Synthèse des amides des acides gras 385

N. NAUM, K. G. WEN, V. ABABI, N. BÎLBĂ

Isomérisation des xylènes sur catalyseurs zéolithiques. III. Isomérisation des *m*-xylènes sur zéolithes de type Y, mordenit et ZSM-5 389

I. VARTIRES, V. POPESCU, N. SPĂTARU

Etudes des interfaces de la cellule photoélectrochimique à anode de TiO_2 en vue de l'amélioration des paramètres de fonctionnement 394

I. MIHALCEA, S. JIPA, J. PĂUN, S. ILIE, C. CAZAC

Lyoluminiscence du sulfate de magnésium activé à dysprosium 398

A. ZAHARIA, N. LUCA, C. BECHERESCU, C. VASILESCU, L. FILIPESCU

Résistance mécanique des engrais granulés. III. Urée 402

G. MARA, M. NEMEȘ, I. RĂDOI

Oxydation électrochimique du diméthylsulfure à diméthylsuloxyde 408

R. I. FILIP, C. CALISTRU, V. FILIP

Modelage macrocinétique du processus industriel d'électrolyse des solutions aqueuses concentrées de chlorure de sodium par le procédé à catode de mercure. III. Modelage du processus global 412

C. RADU

Détermination de la durée optimale d'utilistaion du catalyseur par l'application de la programmation dynamique dans la conduite des processus chimiques 416

G. BOZGA, R. MIHAIL, M. GEORGESCU

Conduite optimale des réacteurs à déplacement. III. Réacteurs de pyrolyse des hydrocarbures 419

P. VASILESCU, I. VOIN, C. IACOB

Lavage du cable polyacrylonitrilique en utilisant les radiotraceurs 425

D. DUMITRESCU, L. KÉKEDY

Reconnaissance des formes, une méthode moderne d'interprétation des données analytiques. II. Classification de quelques eaux minéraux indigènes à base des données d'analyse chimique 428

E. HOPÎRTEAN, E. ȘTEFĂNIGĂ, H. LINGNER

Etude concernant l'élaboration des électrodes industrielles de *p*H 432

BRÈVES COMMUNICATIONS

A. MELLAH

Détermination de la composition optimale d'un calatyseur solide 435

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
Couverture: Le Combinat chimique—Slobozia

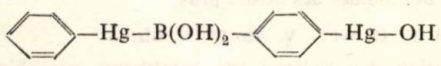
brevete

COMPRIMATE ORALE CU EFECT BACTERIO-MICOCID

Brevet R.S.R. nr. 90270

Invenţia se referă la comprimate orale cu efect bacteriomicocid, cu spectru larg, destinate tratamentului local al infecţiilor buco-faringiene, ca: angina, faringita, laringita, gripa, gingivita, stomatita, afta, micoza.

Comprimatele orale conform invenţiei sînt constituite din fenilmercuriborat şi fenilmercurihidroxid în raport echimolar, cu formula:



care, se condiţionează cu adaos de excipienţi folosiţi uzual.

Avantajele comprimatelor, conform invenţiei, sînt:

— amestecul echimolar de fenilmercuriborat şi fenilmercurihidroxid asigură un efect prelungit;

— prin solubilitatea redusă persistă mai mult în cavitatea bucală;

— utilizarea acetatului de polivinil asigură o dezagregare bună a comprimatelor la supt.

Dosar nr. 114091
Data înregistrării: 28.03.1984
Data publicării: 30.09. 1986
Int. Cl.[4]: A61K9/20

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, Cluj-Napoca
Titular: Întreprinderea „Terapia", Cluj-Napoca

PROCEDEU DE PREPARARE A 1,1-DIOXIDULUI DE N-(2-PIRIDIL)-3, 4-DIHIDRO-2-METIL-4-HIDROXI-2H-1, 2-BENZO-TIAZIN-3-CARBOXAMIDĂ

Brevet R.S.R. nr. 90266

Procedeul se referă la obţinerea produsului menţionat, folosit ca medicament antiinflamator şi analgezic sub denumirea de piroxicam.

Se tratează 1,1-dioxidul de 3,4-dihidro-2-metil-4-hidroxil-1,2-benzotiazin-3-carboxilat de izopropil cu 2-aminopiridină, în xilen, ca solvent; urmează recristalizarea produsului brut. 2-Aminopiridina în soluţie xilenică se adaugă continuu, în decurs de 4 h, pe măsura distilării azeotropului izopropanol-xilen, iar recristalizarea se realizează la 95—100°C, din 2,5 părţi dimetilformamidă la o parte produs brut obţinut.

Procedeul, conform invenţiei, prezintă următoarele avantaje:

— asigură obţinerea unui produs brut de calitate superioară, cu randamente mari;

— asigură o puritate avansată a produsului după recristalizare;

— foloseşte la purificare un singur solvent, uşurînd astfel recuperarea lui.

Dosar nr. 117659
Data înregistrării: 18.02.1985
Data publicării: 30.09.1986
Int. Cl.[4]: CO7D279/02

Solicitant: Institutul Chimico-Farmaceutic Cluj-Napoca
Titular: Întreprinderea de Medicamente „Terapia", Cluj-Napoca

PROCEDEU DE PREPARARE A 1,2,3-TRICLORPROPANULUI

Brevet R.S.R. nr. 89571

Invenţia se referă la un procedeu de preparare a 1,2,3-triclorpropanului utilizabil în scopuri industriale, la obţinerea chiturilor tiocolice.

Conform procedeului descris, au loc clororarea alcoolului alilic cu acid clorhidric şi apoi tratarea cu clor a clorurii de alil obţinute. Alcoolul alilic se tratează cu acid clorhidric la un raport molar de 0,49—0,65, timp de 5—6 h, la 18—20°C, în prezenţa clorurii cuproase drept catalizator, folosită în proporţie de 2—4% faţă de cantitatea de alcool alilic. Se obţine clorura de alil, care în a doua etapă reacţionează cu clor, la un raport molar clorură de alil: clor de 1,3—1,5, timp de 3—5 h, la 20—35°C.

Prin acest procedeu, se scurtează durata reacţiei, concomitent cu obţinerea unor randamente ridicate, şi anume de 91—95% în prima etapă şi de 87—93% în a doua etapă şi cu o puritate avansată a produsului, şi anume de 92—97,5% în prima etapă şi de 94—97% în a doua etapă.

Dosar nr. 113221
Data înregistrării: 04.01.1984
Data publicării: 30.05.1986
Int. Cl.[4]: CO7C17/02/// CO7C19/02

Solicitant: Centrul de Cercetări Rîmnicu-Vîlcea
Titular: Combinatul Chimic, Rîmnicu-Vîlcea

PROCEDEU PENTRU PREPARAREA AZOBISIZOBUTIRONITRILULUI

Brevet R.S.R. nr. 88000

Prin procedeul de preparare a azobisizobutironitrilului descris în invenţie, se supune oxidării hidrobisizobutironitriul cu o soluţie de hipoclorit de sodiu conţinînd 12% clor activ în prezenţă de bromură de sodiu sau de potasiu, sau amestecurile acestora, acid sulfuric şi apă, la temperaturi cuprinse între 10 şi 30°C şi la presiune atmosferică, prin agitare continuă. Timpul de reacţie se menţine între 1/4 şi 1 h, raportul dintre reactanţi fiind de 1 : 0,01—0,1 : 0,1—1 : 5—20 : 1—1,5, respectiv hidrazobisizobutironitril: bromură de potasiu sau de sodiu: acid sulfuric: apă: hipoclorit de sodiu.

Procedeul, conform invenţiei, prezintă următoarele avantaje:

— permite folosirea unor agenţi de oxidare ieftini şi accesibili în reacţia de preparare a azobisizobutironitrilului;

— asigură folosirea unei game mai mari de initiatori accesibili şi uşor de manipulat, cum sînt halogenurile metalelor alcaline;

— se obţine azobisizobutironitrilul de puritate avansată şi la randamente mari.

Dosar nr. 112586
Data înregistrării: 18.11.1983
Data publicării: 30.10.1985
Int. Cl.[3]: CO7C 119/02

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice, Centrul de Chimie Organică, Bucureşti
Titular: Combinatul Chimic, Rîmnicu Vîlcea

PROCEDEU DE OBŢINERE A UNOR SICATIVI

Brevet R.S.R. nr. 89308

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a unor sicativi utilizaţi în industria de lacuri şi vopsele pentru uscarea oxidativă a peliculelor.

Conform procedeului descris în invenţie, se tratează derivaţi metilolici sau oligomeri conţinînd grupe metilol, obţinuţi din fenoli para-substituiţi, aleşi dintre *p*-crezol, *p*-*terţ*-butilfenol, *p*-amilfenol, *p*-nonilfenol, *p*-fenilfenol, *p*-cumilfenol şi amestecuri ale acestora cu oxizi sau hidroxizi de Co, Pb, Mn, Ca, Zr, raportul molar oxid metalic/derivat metilolic fiind cuprins între 0,1/1 şi 1,1/1, în prezenţă de solvent organic, şi anume toluen, şi de apă, 1—10%/total masă de reacţie, Operaţia se desfăşoară într-o moară cu bile, moară cu microelemente, moară cu nisip sau reactor prevăzut cu agitare eficientă şi încălzire la temperatura de 80—120°C.

Procedeul prezintă avantajul obţinerii unor sicativi de tip nou, complecşi ai metalelor Ca, Pb, Mn, Co, Zr, cu derivaţi metilolici ai fenolilor para-substituiţi, cu activitate catalitică superioară, printr-o tehnologie simplă, cu consumuri energetice reduse, fără a rezulta ape reziduale.

Dosar nr. 115591
Data înregistrării: 31.08.1984
Data publicării: 15.03.1986
Int. Cl.[3]: CO9F9/00

Solicitant: Centrul de Cercetări pentru Protecţii Anticorozive, Lacuri, şi Vopsele — Bucureşti
Titular: Întreprinderea de Lacuri şi Vopsele „Policolor" — Bucureşti

AURELIAN CĂLUȘARU

Expresia matematică nenumerică a structurii și a reacțiilor chimice

III. Matrice pentru mecanisme tipice în centri de reacție cu doi atomi

C.Z.: 541.124:681.5.015

În lucrare se stabilesc matricele de reacție a proceselor monoelectronice și bielectronice în centri de reacție formați din doi atomi. Reacțiile sînt grupate pe perechi ale proceselor de disociere și asociere, găsindu-se în acest fel zece matrice 2×2 pentru treptele elementare tipice, ale cinci cupluri de reacții. Dintre acestea, doar două matrice sînt fundamentale, toate celelalte putîndu-se deduce din ele prin operații de adunare, multiplicare, inversare și permutare. S-a stabilit în final o schemă generală, care include treptele elementare tipice de reacție prin combinarea cărora se poate descrie majoritatea reacțiilor celor mai curente care se întîlnesc în chimie.

The paper presents the reaction matrices of the monoelectronic and dielectronic processes on reaction centers made of two atoms. The reactions form pairs of association and dissociation processes, thus ten 2×2 matrices being obtained for the typical elementary stages of five reaction couples. Only two of them are fundamental ones, all the others being deduced by operations of addition, multiplication, reversion and permutation. Finally, a general scheme was established which includes the typical elementary reaction stages. By their combination the majority of the current chemical reactions may be described.

В работе устанавливаются матрицы реакции для моноэлектронных и биэлектронных процессов на реакционных центрах, образованных из двух атомов. Реакции группируются по парам процессов диссоциации и ассоциации и таким образом найдено десять матриц 2×2 для типичных элементарных ступеней пяти пар реакций. Из них лишь две матрицы являются фундаментальными, остальные могут быть выведены сложением, умножением, инверсией и перестановкой. Была разработана общая схема, включающая типичные элементарные ступени реакции, сочетанием которых можно описывать большинство наиболее часто, встречающихся химических реакций.

Obiectul chimiei este studiul moleculelor, reprezentate de formule structurale în care atomii sînt asociați unor simboluri formate din litere, iar legăturile interatomice covalente sînt asociate unor linii. Dar, după cum s-a arătat în prima parte a acestei serii [1], în contextul disponibilității calculatoarelor tot mai perfecționate, s-a creat posibilitatea utilizării înlesnirilor considerabile pe care le oferă aceste dispozitive pentru rezolvarea problemelor specifice ale chimiei. În această situație, rezultă, în mod evident, că în forma lor clasică, formulele moleculare și reacțiile chimice dintre molecule nu pot fi introduse în structura calculatoarelor. Această problemă a fost însă rezolvată pe baza observației că, în locul formulelor asociate cu simbolurile atomice literale, se pot folosi formele grafice ale proiecțiilor pe un plan ale moleculelor. Aceste proiecții reprezintă un set de puncte; dacă aceste puncte sînt reunite prin liniile corespunzătoare legăturilor interatomice, figurile rezultate pot fi identificate cu entitățile matematice cunoscute sub denumirea de grafuri.

Este bine cunoscut faptul că grafurile pot fi convertite în matrice, iar acestea pot fi introduse în structurile de memorie a calculatoarelor. În acest fel, este posibil să se efectueze întreaga serie de operații cunoscute în matematică sub denumirea de calcul matriceal.

Este important să se sublinieze că, prin conversia unei formule chimice în matrice, se conservă întreaga informație din formulă. Matricea păstrează evidența legăturilor interatomice și a numărului de electroni neparticipanți [2]. Se ajunge, astfel, la situația în care formulele chimice devin simboluri caracteristice pentru limbajul matematic cu ajutorul cărora se folosesc calitățile intrinseci ale calculatoarelor de a efectua operații cu matrice; rămîn regulile de selecție, care derivă din structura moleculară, stările de valență și stoichiometria reacțiilor chimice.

Din punct de vedere practic, se menționează două aspecte importante: (i) algoritmizarea corespunzătoare problemelor specifice ale sintezei chi-

Dr. ing. AURELIAN CĂLUȘARU, ICECHIM — București.

mice şi mecanismelor de reacţie, care permite să se constituie un sistem expert în chimie şi (ii) algoritmizarea corespunzătoare problemelor de documentare chimică, care permite să se determine dacă o structură anumită este sau nu conţinută în memoria calculatorului [1]; întrucît obiectele chimice pot fi exprimate prin simboluri matematice şi constituie un sistem enorm de date, acest procedeu oferă o soluţie optimă pentru a rezolva sarcina dificilă a bibliografiei în chimie.

Prin transformarea entităţilor chimice în grafuri, devin posibile definirea, nomenclatura, documentarea, codificarea, enumerarea, sistematizarea, corelarea etc. ale întregului ansamblu al chimiei, prin folosirea unei mari varietăţi de procedee de programare [3]. În acest mod, chimia capătă avantajul de a fi în mod actual şi potenţial cea mai bine documentată dintre toate ramurile ştiinţifice [3].

În această parte, se studiază problema referitoare la aspectul (i), pe baza faptului că reacţiile din chimie, în general, şi chimia organică, în special, se pot grupa după criteriul informaţiilor asupra stărilor de valenţă şi al numărului de coordinaţie a atomilor care suferă modificări ale stărilor hibride, în acord cu tipul mecanismului de reacţie. Orice matrice a unei reacţii totale conţine elemente ce corespund cîtorva tipuri de reacţii elementare [4]. În această lucrare, se prezintă matricele de reacţie ale unor mecanisme tipice care corespund unor centri de reacţie cu doi atomi.

1. Transformări monoelectronice

Transformările monoelectronice sînt procesele cele mai simple prin care se poate produce o reacţie chimică. Acestea cuprind reacţii cu transfer de sarcină, sau reacţii redox şi reacţii radicalice. Fiecare dintre aceste două tipuri de reacţii cuprinde perechi ce corespund fie sensurilor în care decurg reacţiile (procese reciproc inverse), fie secvenţei componentelor centrului de reacţie (procese reciproc permutate).

1.1. *Reacţii redox monoelectronice*

Reacţiile redox se caracterizează prin procese în care intervine un transfer de sarcină realizat de deplasări electronice. O specie atomică se transformă într-un ion pozitiv prin pierderea unui electron. În acest fel, atomul suferă un proces de disociere (D) oxidativă (o); acest proces se notează cu simbolul $1D_0$. Un asemenea proces nu se poate produce decît dacă electronul găseşte un loc liber într-un alt atom (ion) la care să se asocieze. Acest loc este reprezentat cel mai des de un ion pozitiv, care, prin captarea electronului, îşi neutralizează sarcina, devenind un atom neutru. Procesul de asociere a ionului sau a atomului cu electronul se numeşte asociere (A) reductivă (r), pentru care se adoptă notaţia simbolică $1A_r$ [5].

Reacţiile redox se pot produce cu ajutorul dispozitivelor electrochimice, al speciilor radicalice şi, în general, al speciilor chimice, în care unul dintre atomi poate să aibă stări de valenţă diferite.

1.1.1. Disocierea oxidativă ($1D_0$)

Procesul elementar redox în care se produce transferul unui singur electron se poate reprezenta prin următoarele scheme generale:

$$A_i\{^{\cdot} + A_j^+ \longrightarrow A_i^+ + {}^{\cdot}A_j \qquad (1)$$

$$A_i\{^{\cdot} + {}^{\cdot}A_j \longrightarrow A_i^+ + \overline{A}_j^-$$

Cu A s-a notat specia atomică sau atomul reactant care face parte dintr-o grupare moleculară.

O reacţie care decurge după schema (1) este oxidarea ionului feros cu o specie radicalică formată prin radioliza apei:

$$\overset{i}{Fe}^{2+} + {}^{\cdot}\overset{j}{\underline{O}}-H \longrightarrow \overset{i}{Fe}^{3+} + {}^{-}[\overset{j}{\underline{O}}-H \qquad (2)$$

Acestei reacţii îi corespunde matricea de reacţie:

$$R_1 = \begin{bmatrix} \overset{i}{-1} & \overset{j}{0} \\ 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{matrix} i \\ j \end{matrix} \qquad (1D_0)$$

care arată că un electron este transferat de la A_i la A_j. Elementele matriceale arată deci pierderea (—) sau cîştigul (+) electronului. Nu se formează şi nu se scindează nici o legătură chimică.

1.1.2. Asocierea reductivă ($1A_r$)

În acest caz, schemele generale de reacţie sînt:

$$A_i^+ + {}^{\cdot}\{A_j \longrightarrow A_i^{\cdot} + A_j^+ \qquad (3)$$

$$A_i^+ + \overline{A}_j \longrightarrow A_i^{\cdot} + {}^{\cdot}A_j^+$$

Ca exemplu practic, se ia reacţia:

$$\overset{i}{Ti}^{4+} + {}^{\cdot}\{\overset{j}{H} \longrightarrow \overset{i}{Ti}^{3+} + \overset{j}{H}^+ \qquad (4)$$

Acestor reacţii le corespunde matricea:

$$R_2 = \begin{bmatrix} \overset{i}{1} & \overset{j}{0} \\ 0 & -1 \end{bmatrix}\begin{matrix} i \\ j \end{matrix} \qquad (1A_r)$$

care este matricea precedentă, inversă.

1.2. *Reacţii radicalice*

Reacţiile radicalice includ scindări de legături covalente şi procesul de recombinare a radicalilor rezultaţi în reacţii chimice, electrochimice, radiolitice etc., cu formarea unei legături covalente.

1.2.1. Disocierea radicalică (D_R)

Disocierea radicalică se numeşte, de asemenea, *homoliză*. Prin acest proces, fiecare specie reţine electronul propriu şi, în consecinţă, nu se formează particule cu sarcină electrică. Scheme generale pentru aceste reacţii sînt scindări radicalice:

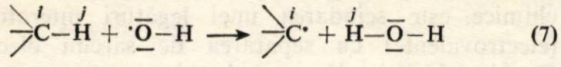
$$A_i\underline{\xi}A_j \longrightarrow A_i^{\cdot} + A_j^{\cdot} \qquad (5)$$

$$A_i\underline{\underline{\xi}}A_j \longrightarrow A_i^{\cdot} - A_j^{\cdot}$$

O reacţie de acest tip, întîlnită adesea în chimia radiaţiilor, este scindarea radicalică a moleculei de apă:

$$\overset{i}{H}-\overset{j}{\underline{O}}-H \longrightarrow \overset{i}{H}^{\cdot} + {}^{\cdot}\overset{j}{\underline{O}}-H \qquad (6)$$

O altă reacție de acest tip este scindarea legăturii C—H:



(7)

sub acțiunea speciei radicalice formată în reacția (6).

Matricea de reacție ce corespunde acestei scheme este:

$$R_3 = \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix} \quad (D_R)$$

Prin acest proces, o legătură chimică este scindată simetric și fiecare fragment reține un electron neparticipant.

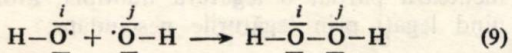
1.2.2. Asocierea radicalică (A_R)

Recombinarea speciilor radicalice, denumită și *coligare*, este o reacție inversă celei de homoliză. Schemele generale sînt, deci, următoarele:

$$A_i^{\cdot} + {}^{\cdot}A_j \longrightarrow A_i - A_j \quad (8)$$

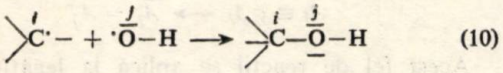
$$A_i - A_j \longrightarrow A_i = A_j$$

Aceste reacții sînt inverse reacției (5). Ca exemplu, se iau reacțiile radicalice:



(9)

și



(10)

Matricea de reacție este inversa celei precedente:

$$R_4 = \begin{bmatrix} -1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} \quad (A_R)$$

Aplicarea acestei matrice la matricea speciilor radicalice ale eductului duce la formarea unei legături covalente.

1.3. *Forma corelației dintre matricele pereche*

Din analiza perechilor de procese studiate anterior, se poate observa o diferență de principiu între reacțiile redox și reacțiile radicalice, din punctul de vedere al matricei de reacție.

În cazul reacțiilor redox, matricele perechi apar, din punct de vedere formal, ca fiind permutate sau inverse una față de cealaltă. Se pune problema adevăratei corelații dintre ele. Răspunsul nu se poate obține din consultarea schemelor generale (1) și (3), care arată că ambele corelații sînt valabile. După cum s-a arătat anterior, exprimarea matriceală, ca și cea clasică bazată pe simbolurile literale, arată doar numărul de legături interatomice împreună cu numărul de electroni neparticipanți. În realitate, în dinamica reacțiilor intervin și factori energetici. Din acest motiv, deși perechea D_0 și A_r reprezintă procese reciproc inverse, poate fi considerată și ca un cuplu de reacții permutate, mai ales în cazul reacțiilor ireversibile.

În cazul reacțiilor radicalice, de asemenea, matricele R_3 și R_4 apar formal atît inverse, cît și permutate. Dar, spre deosebire de cazul reacțiilor redox, reacțiile generale (5) și (6) arată, în mod evident, o relație de inversare. Rezultă, deci, că, în cazul reacțiilor radicalice, între matricele R_3 și R_4 există o relație de inversare și nu una de permutare. Natura corelației dintre aceste matrice este determinată de identitatea structurală a celor două specii din centrul de reacție.

Reacțiile tipice care corespund transformărilor monoelectronice sînt prezentate în tabelul 1.

2. Transformări bielectronice

Procesele bielectronice se includ, de asemenea, în categoria transformărilor tipice, al căror centru de reacție conține doi atomi. Aceste reacții se întîlnesc frecvent, reprezentînd tipuri clasice de reacții din chimia anorganică și organică.

Tabelul 1

MATRICELE TRANSFORMĂRILOR MONOELECTRONICE ÎN CENTRI DE REACȚIE FORMAȚI DIN DOI ATOMI

Nr.	Procesul chimic	Schema de reacție	Simbol	Legături		Matricea	
				−1	+1	reacție	corelată
	I. *Reacții redox*						
1	Disocierea oxidativă	$A_i\xi^{\cdot} + A_j^+ \rightarrow A_i^+ + {}^{\cdot}A_j$ $A_i\xi^{\cdot} + {}^{\cdot}A_j \rightarrow A_i^+ + \overline{A}_j$	D_0	0	0	R_1	
2	Asocierea reductivă	$A_i^+ + {}^{\cdot}A_j \rightarrow A_i^{\cdot} + A_j^+$ $A_i^+ + \overline{A}_j \rightarrow A_i^{\cdot} + {}^{\cdot}A_j^+$	A_r	0	0	R_2	$\overline{R}_1$
3	II. *Reacții radicalice*						
4	Disocierea radicalică (homoliză)	$A_i \underline{\underline{\xi}} A_j \rightarrow A_i^{\cdot} + {}^{\cdot}A_j$ $A_i \underline{\underline{\xi}} A_j \rightarrow A_i^{\cdot} - {}^{\cdot}A_j$	D_R	1	0	R_3	
	Asocierea radicalică (coligare)	$A_i^{\cdot} + {}^{\cdot}A_j \rightarrow A_i - A_j$ $A_i^{\cdot} - A_j \rightarrow A_i = A_j$	A_R	0	1	R_4	$\overline{R}_3$

$\overline{R}$ este inversa matricei R

2.1. *Reacţii redox bielectronice*

Reacţiile redox bielectronice nu se deosebesc, în esenţă, de cele monoelectronice. Transferul de sarcină se produce, în acest caz, prin deplasarea a doi electroni. În cazul mecanismului posibil de efectuare a două procese monoelectronice succesive, se găseşte aceeaşi matrice de reacţie ca în transferul simultan bielectronic, întrucît centrul de reacţie rămîne format din doi atomi. Din acest motiv, matricea reacţiei totale este dată de suma normală a matricelor treptelor componente.

2.1.1. Disocierea oxidativă ($2D_0$)

În această grupă sînt incluse reacţiile în care se transferă doi electroni de la specia care se oxidează la specia care se reduce. Scheme generale ale acestui tip de procese sînt următoarele:

$$A_i \{ : + A_j^{2+} \longrightarrow A_i^{2+} + : A_j \qquad (11)$$

$$A_i^- \{ : + A_j^+ \longrightarrow A_i^+ + : A_j^-$$

Ca exemplu, se ia oxidarea zincului în prezenţa ionilor de cupru în soluţie:

$$\overset{i}{\mathrm{Zn}} \{ : + \overset{j}{\mathrm{Cu}}^{2+} \longrightarrow \overset{i}{\mathrm{Zn}}^{2+} + : \overset{j}{\mathrm{Cu}} \qquad (12)$$

Matricea de reacţie pentru acest proces este dublul matricei R_1:

$$R_5 = \begin{bmatrix} \overset{i}{-2} & \overset{j}{0} \\ 0 & 2 \end{bmatrix} \begin{matrix} i \\ j \end{matrix} \qquad (2\,D_0)$$

Prin acest proces, doi electroni sînt transferaţi de la specia A_i la specia A_j. Elementele matriceale arată pierderea (−2) şi cîştigul (+2) acestor doi electroni. Nici o legătură covalentă nu este scindată sau formată în acest proces.

2.1.2. Asocierea reductivă ($2A_r$)

Scheme generale de reducere bielectronică ale speciei A_i sînt următoarele:

$$A_i^{2+} + : \{ A_j \longrightarrow A_i : + A_j^{2+} \qquad (13)$$

$$A_i^+ + : \{ A_j^- \longrightarrow A_i^- : + A_j^+$$

Ca exemplu practic, se ia reacţia (12) permutată:

$$\overset{i}{\mathrm{Cu}}^{2+} + : \{ \overset{j}{\mathrm{Zn}} \longrightarrow \overset{i}{\mathrm{Cu}} : + \overset{j}{\mathrm{Zn}}^{2+} \qquad (14)$$

În consecinţă, matricea de reacţie va fi matricea precedentă, inversă sau permutată:

$$R_6 = \begin{bmatrix} \overset{i}{2} & \overset{j}{0} \\ 0 & -2 \end{bmatrix} \begin{matrix} i \\ j \end{matrix} \qquad (2\,A_r)$$

Această matrice este matricea R_2 multiplicată cu doi.

2.2. *Reacţii electrolitice*

Reacţiile electrolitice cuprind procesele de disociere a moleculelor în ioni, sau disocierea electrofugă (D_E), precum şi asocierea speciilor ionice cu reformarea moleculelor fără sarcină, sau asocierea electrofilă (A_E). Procesele de disociere şi asociere ionică reprezintă reacţii inverse.

2.2.1. Disocierea electrofugă (D_E)

Una dintre categoriile cele mai simple de reacţii chimice este scindarea unei legături interatomice (electrovalente) cu separarea de sarcini electrice. O schemă generală care descrie acest proces este următoarea:

$$A_i - \{ A_j \longrightarrow \overline{A_i^-} + A_j^+ \qquad (15)$$

Prin ruperea legăturii interatomice, perechea de electroni trece la specia A_i care, în acest fel, capătă o sarcină negativă. Cealaltă specie, care a pierdut un electron, rămîne încărcată pozitiv; este, deci, un proces de disociere electrofugă. Ca exemple practice, se iau reacţiile de disociere a acizilor clorhidric:

$$\overset{i}{|\underline{\mathrm{Cl}}} - \{ \overset{j}{\mathrm{H}} \longrightarrow |\underline{\mathrm{Cl}}|^- + \mathrm{H}^+ \qquad (16)$$

şi a acidului acetic:

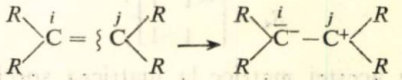
$$\mathrm{CH_3-\overset{\overset{|O|}{\|}}{C}-\overset{i}{\underline{O}}-} \{ \overset{j}{\mathrm{H}} \longrightarrow \mathrm{CH_3-\overset{\overset{|O|}{\|}}{C}-\overset{i}{\underline{O}}|^-} + \overset{j}{\mathrm{H}}^+ \qquad (17)$$

Un proces similar are loc atunci cînd se fragmentează parţial o legătură multiplă, atomii rămînînd legaţi prin legăturile nescindate:

$$A_i = \{ A_j \longrightarrow \overline{A_i^-} - A_j^+ \qquad (18)$$

$$A_i \equiv \{ A_j \longrightarrow \overline{A_i^-} = A_j^+$$

Acest fel de reacţii se aplică la legăturile duble şi triple dintre atomii de carbon ai compuşilor organici nesaturaţi:



$$\mathrm{R-\overset{i}{C}\equiv\{\overset{j}{C}-R \longrightarrow R-\overset{i}{\overline{C}}^-=\overset{j}{C}^+-R} \qquad (19)$$

Spre deosebire de reacţiile de tipul (15), care sînt de sine stătătoare, reacţiile de tipul (19) sînt doar trepte intermediare ale unor procese mai complicate.

Din schemele generale (15) şi (18), ca şi din exemplele practice reprezentate de reacţiile (16—19), rezultă că procesul bielectronic de disociere electrofugă reprezintă scindarea unei legături cu formare de sarcini: A_i^- în schema (15) reprezintă specia redusă, iar A_j^+ specia oxidată. Acest proces poate fi interpretat în mod virtual ca o sumă a unui proces elementar de disociere radicalică, urmat de un proces elementar de asociere reductivă, prin transferul electronului de la specia $\cdot A_j$ la specia A_i. Schema (15) se poate scrie sub forma unui proces în trepte, de felul:

$$A_i - \{ A_j \longrightarrow A_i + \cdot A_j \longrightarrow \overline{A_i^-} + A_j^+ \qquad (15\,a)$$

Matricea de reacţie este:

$$R_7 = R_3 + R_2 = \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \overset{i}{2} & \overset{j}{-1} \\ -1 & 0 \end{bmatrix} \begin{matrix} i \\ j \end{matrix}$$

$$D_R + A_r = D_E$$

Adunarea matricelor este o operație comutativă și, astfel, este indiferentă ordinea în care se face adunarea. Această matrice reprezintă operatorul unui proces de disociere electrofugă prin care o legătură chimică este scindată (−1), iar o pereche de electroni neparticipanți (+2) este transferată la specia A_i.

2.2.2. Asocierea electrofilă (A_E)

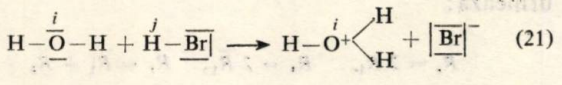
Procesul invers celui precedent este asocierea electrofilă a speciilor care poartă sarcini electrice. Scheme generale de reacție sînt următoarele:

$$\overline{A}_i^- + A_j^+ \longrightarrow A_i - A_j \qquad (20)$$

$$\overline{A}_i^- - A_j^+ \longrightarrow A_i = A_j$$

prin urmare, inversele reacțiilor (15) și (18).

În această categorie intră reacțiile acido-bazice. De exemplu:



(21)

Tot acestei grupe îi aparțin acizii și bazele Lewis.

Se pot considera și în cazul asocierii electrofile schemele (20) și reacția (21), ca procese virtual formate din două etape monoelectronice. Prima etapă ar putea să fie transferul electronului de la $\overline{A}_i^-$ la A_j^+ cu formarea a două specii radicalice neutre, iar etapa a doua, procesul de recombinare a celor doi radicali. Matricea de reacție este suma:

$$R_8 = R_4 + R_1 = \begin{matrix} \\ i \\ j \end{matrix}\overset{\begin{matrix} i & j \end{matrix}}{\begin{bmatrix} -2 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}}$$

$$A_R + D_0 = A_E$$

Această matrice reprezintă un proces de asociere electrofilă în care se formează o legătură chimică prin intermediul unei perechi de electroni neparticipanți ai speciei $\overline{A}_i^+$ a eductului.

2.3. *Reacții heterolitice*

În această grupă sînt cuprinse reacțiile de disociere nucleofugă (D_N) și reacțiile de asociere nucleofilă (A_N). Această pereche de procese cuprinde trepte în raport de inversare una față de cealaltă. În același timp, există și o corespondență de permutare cu reacțiile electrolitice. Astfel, mecanismul D_N este echivalent cu mecanismul D_E prin permutare de indici. La fel, $A_N = {}^{p}A_E$. Această corespondență se datorește faptului că, atît reacțiile cu interacțiunea sarcinilor, cît și reacțiile la nucleul moleculei au în comun faptul că sînt reacții ionice.

2.3.1. Disocierea nucleofugă (D_N)

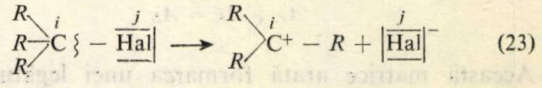
Dacă specia A_i constituie nucleul moleculei $A_i - A_j$, iar legătura este scindată de această parte, procesul se numește disociere nucleofugă sau *heteroliză*. Scheme de reacție din această categorie sînt următoarele:

$$A_i\} - A_j \longrightarrow A_i^+ + \overline{A}_j^- \qquad (22)$$

$$A_i\} = A_j \longrightarrow A_i^+ - \overline{A}_j^-$$

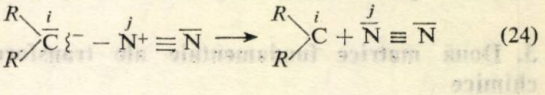
Aceste reacții reprezintă formele permutate ale reacțiilor (15) și (19). Schemele (22) se aplică la o serie de reacții chimice care se întîlnesc în mod curent în chimia organică. Cîteva exemple sînt:

(i) Scindarea (heteroliza) legăturii $\rangle C-Hal$ la atomul de carbon:



(23)

(ii) Disocierea termică a diazoalcanilor:



(24)

Pentru matricea de reacție ce corespunde acestui proces se pot considera schemele (22) și reacțiile (23) și (24), ca suma a două procese virtuale: un proces de disociere radicalică (D_R) urmat de transferul de electron (D_0) de la $A_i^{\cdot}$ la $^{\cdot}A_j$. Cu acest model matricea de reacție este:

$$R_9 = R_3 + R_1 = \begin{matrix} \\ i \\ j \end{matrix}\overset{\begin{matrix} i & j \end{matrix}}{\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 2 \end{bmatrix}}$$

$$D_R + D_0 = D_N$$

care arată scindarea unei legături de partea speciei A_i și transferarea unei perechi de electroni la specia A_j. Se observă că matricea R_9 este forma permutată a matricei R_7.

2.3.2. Asocierea nucleofilă (A_N)

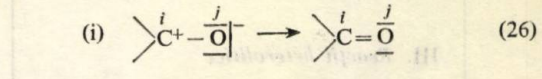
Prin procesul invers reprezentat de reacția (22), se formează o legătură chimică, datorită atracției mutuale a sarcinilor electrice opuse (caracter de reacție ionică). Acest mecanism este numit asociere nucleofilă sau heterolitică. Scheme de reacție din această categorie sînt următoarele:

$$A_i + \overline{A}_j \longrightarrow A_i^- - A_j^+ \qquad (25)$$

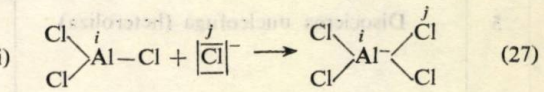
$$A_i^+ + \overline{A}_j^- \longrightarrow A_i - A_j$$

$$A_i^+ - \overline{A}_j^- \longrightarrow A_i = A_j$$

Se dau următoarele exemple practice:

(i) 

(26)

(ii) 

(27)

Aceste procese reprezintă o treaptă din cadrul unor reacții mai complexe.

Procedînd în mod analog cu exemplele anterioare, schemele (25) și reacțiile (27) și (28) ar reprezenta

suma proceselor virtuale: asociere reductivă ($1A_r$) şi asociere radicalică (A_R). Matricea de reacţie este, în acest caz, următoarea:

$$R_{10} = R_2 + R_4 = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & -2 \end{bmatrix}^{i}_{j}$$

$$A_r + A_R = A_N$$

Această matrice arată formarea unei legături prin ataşarea unei perechi de electroni între speciile atomice care se leagă. Matricea R_{10} este inversa matricei R_9, în acelaşi timp matricea R_8 permutată.

3. Două matrice fundamentale ale transformărilor chimice

Analiza proceselor elementare care au loc în descrierea mecanismelor tipice de reacţie în centri cu doi atomi permite să se deducă matricele de reacţie care corespund acestor mecanisme. Grupele de reacţii au fost prezentate în paragrafele anterioare ca perechi ale proceselor de disociere şi asociere, găsindu-se, în acest fel, zece matrice pentru treptele elementare tipice a cinci cupluri de reacţie. Se constată că *două matrice* din cele două cupluri ale proceselor monoelectronice duc, prin inversare, la matricele pereche ce le corespund, obţinîndu-se astfel patru matrice. Prin însumarea acestor patru matrice luate cîte două, după schemele indicate, se obţin cele şase matrice care corespund proceselor bielectronice.

Se pot lua, deci, ca elemente de bază pentru construirea oricărei matrice de reacţie, următoarele două matrice:

$$R_1 = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}^{i}_{j} \quad \text{şi} \quad R_3 = \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}^{i}_{j}$$

În continuare, celelalte două matrice se construiesc astfel:

$$R_2 = \overline{R}_1 \quad \text{şi} \quad R_4 = \overline{R}_3$$

Matricele de reacţie pentru procesele bielectronice se construiesc din aceste patru matrice, după cum urmează:

$$R_5 = 2R_1; \quad R_6 = 2\overline{R}_1; \quad R_7 = \overline{R}_1 + R_3$$

$$R_8 = R_1 + \overline{R}_3; \quad R_9 = R_1 + R_3; \quad R_{10} = \overline{R}_1 + \overline{R}_3$$

În deducerea matricelor pentru reacţiile mai complicate este operativ să se considere procesele bielectronice ca reacţii tipice şi nu ca sume de procese

Tabelul 2

MATRICELE TRANSFORMĂRILOR BIELECTRONICE ÎN CENTRI DE REACŢIE FORMAŢI DIN DOI ATOMI

Nr.	Procesul chimic	Schema de reacţie	Simbol	Legături		Matricea	
				−1	+1	reacţie	corelată
	I. *Reacţii redox*						
1	Disocierea oxidativă	$A_i\{: + A_j^{2+} \rightarrow A_i^{2+} + :A_j$ $A_i^- \{: + A_j^+ \rightarrow A_i^+ + :A_j^-$	$2D_0$	0	0	R_5	$2R_1$
2	Asocierea reductivă	$A_i^{2+} + :\{A_j \rightarrow A_i: + A_j^{2+}$ $A_i^+ + :\{A_j^- \rightarrow A_i^- : + A_j^+$	$2D_r$	0	0	R_6	$2R_2$
	II. *Reacţii electrolitice*						
3	Disocierea electrofugă	$A_i - \{A_j \rightarrow \overline{A}_i^- + A_j^+$ $A_i = \{A_j \rightarrow \overline{A}_i^- - A_j^+$ $A_i \equiv \{A_j \rightarrow \overline{A}_i^+ = A_j^+$	D_E	1	0	R_7	
4	Asocierea electrofilă	$\overline{A}_i^- + A_j^+ \rightarrow A_i - A_j$ $\overline{A}_i^- - A_j^+ \rightarrow A_i = A_j$	A_E	0	11	R_8	$\overline{R}_7$
	III. *Reacţii heterolitice*						
5	Disocierea nucleofugă (heteroliza)	$A_i\{ - A_j \rightarrow A_i^+ + \overline{A}_j^-$ $A_i\{ = A_j \rightarrow A_i^+ - A_j^-$	D_N	1	0	R_9	pR_7
6	Asocierea nucleofilă	$A_i + \overline{A}_j \rightarrow A_i^- - A_j^+$ $A_i^+ + \overline{A}_j^- \rightarrow A_i - A_j$ $A_i^+ - \overline{A}_j^- \rightarrow A_i = A_j$	A_N	0	1	R_{10}	$p\overline{R}_7$

$\overline{R}$ este inversa matricei R; pR este matricea R permutată.

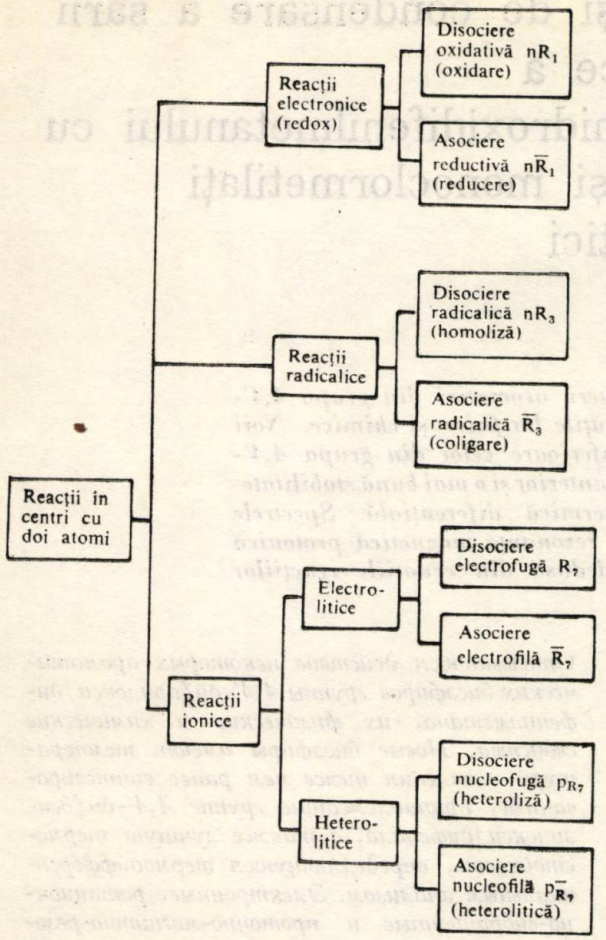


Fig. 1. Mecanismele tipice ale treptelor elementare în centri de reacție cu doi atomi, descrise cu ajutorul a trei matrice de reacție. Fundamentale sînt matricele R_1 și R_3, deoarece matricea R_7 poate fi compusă prin adunarea matricelor $\overline{R}_1$ și R_3.

elementare. De aceea, se pot lua ca elemente de bază trei matrice în loc de două:

$$R_1 = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}^{\begin{matrix} i & j \end{matrix}}_{\begin{matrix} i \\ j \end{matrix}} \qquad R_3 = \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}^{\begin{matrix} i & j \end{matrix}}_{\begin{matrix} i \\ j \end{matrix}} \qquad R_7 = \begin{bmatrix} 2 & -1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}^{\begin{matrix} i & j \end{matrix}}_{\begin{matrix} i \\ j \end{matrix}}$$

În această situație, există corelațiile următoare:

$$R_8 = \overline{R}_7; \qquad R_9 = pR_7; \qquad R_{10} = p\overline{R}_7$$

Chiar dacă, practic, se folosește pentru operativitate această ultimă schemă, este important să se țină seamă de faptul că, în esență, întreg edificiul reprezentat de marea varietate a reacțiilor chimice se poate construi pe baza a două matrice 2×2 care corespund la două tipuri de transformări monoelectronice: reacții redox și reacții radicalice.

Reacțiile tipice care corespund transformărilor bielectronice sînt prezentate în tabelul 2 și figura 1.

Este interesant să se menționeze că modul de clasificare a transformărilor chimice, ca și o parte din terminologia adoptată în prezenta lucrare se acordă cu sistemele de simbolizare a mecanismelor de reacție propuse Diviziunii de chimie organică a IUPAC, Comisia pentru chimie fizică organică [6, 7]. Dar, spre deosebire de acest sistem, clasificarea propusă în prezenta lucrare are o bază matematică riguroasă, reprezentată de operatorul matriceal al reacției chimice. Avantajul incontestabil al metodei matriceale constă în posibilitatea de a determina în mod neambiguu specificitatea mecanismului de reacție, ca și calea univocă prin care poate să se realizeze.

Contabilizarea legăturilor chimice și a electronilor neparticipanți cu ajutorul matricei de reacție permite o sistematizare riguroasă, nu numai a modului efectiv în care se produc reacțiile chimice, dar și a modului în care această desfășurare este principial posibilă.

CONCLUZII

Centrul de reacție cu doi atomi reprezintă cadrul în care se desfășoară totalitatea treptelor elementare din care se compune majoritatea reacțiilor chimice. S-au luat în considerație procesele monoelectronice și procesele bielectronice.

Pentru procesele monoelectronice, s-au stabilit două tipuri fundamentale de matrice de reacție, cu care se pot descrie perechile de reacții redox și radicalice, prin operații de inversare.

În cazul proceselor bielectronice, matricele de reacție se pot obține din însumarea matricelor care corespund treptelor monoelectronice. Pentru reacțiile redox bielectronice, se înmulțesc cu doi aceleași matrice din cazul proceselor monoelectronice. Reacțiile ionice au matrice de reacție care se deduc din însumarea celor două matrice fundamentale și a inverselor lor. Dacă se ia, însă, tot ca matrice de bază una dintre matricele proceselor ionice, restul de trei pot fi deduse din matricea fundamentală, prin operații de inversare și permutare.

Bibliografie

1. CĂLUȘARU, A. și VOLANSCHI, C., Rev. Chim. (București), **35**, 1984, p. 307; idem, Intern. Chem. Eng., **26**, 1986, p. 428.
2. UGI, I., BAUER, J., BRANDT, J., FRIEDRICH, J., GASTEIGER, J. JOCHUM, C. și SCHUBERT, W., Angew. Chem., **91**, 1976, p. 99; idem, ibid., (Int. Ed. Engl.), **18**, 1979, p. 111.
3. BALABAN, A. T., J. Chem. Inf. Comput. Sci., **25**, 1985, p. 334.
4. CĂLUȘARU, A. și VOLANSCHI, C., Rev. Chim. (București), **35**, 1984, p. 598; idem, Intern. Chem. Eng., **26**, 1986, p. 441.
5. KRATOCHVIL, M., KOČA, J. și KVASNIČKA, V., Chem. Listy, **78**, 1984, p. 1.
6. BALABAN, A. T., Discuție, martie 1987.
7. GURTIE, D., ROBERT, System for Symbolisation of Reaction Mechanisms (Draft No. 6), Organic Chemistry Division, Commission of Physical Organic Chemistry, IUPAC Commission III. 2, Decembrie 1984.

Intrat în redacție: 14.III.1987

MIRCEA IOVU
FLOAREA ISPAS

Produși de condensare a sării disodice a 4,4′-dihidroxidifenilmetanului cu compuși monoclormetilați aromatici

C.Z.: 547.631.8 : 66.095.3

Este descrisă acțiunea unor noi biseteri aromatici din grupa 4,4′-di(ariloxi)difenilmetanului, proprietățile lor fizice și chimice. Noii biseteri au temperaturi de topire inferioare celor din grupa 4,4′-di(benziloxi)-difenilenului sintetizați anterior și o mai bună stabilitate-termică, determinată prin analiza termică diferențială. Spectrele electronice, de rotație — vibrație și de rezonanță magnetică protonică au confirmat structura moleculară dedusă din ecuațiile reacțiilor de sinteză.

The activity of some new aromatic bis-ethers from the 4,4'-di(aryloxy) diphenylmethane group and their physical and chemical properties are described. The new bis-ethers have lower melting points and a better thermal stability than those formerly synthetized belonging to the 4,4'-di(benzyloxy)-diphenylene group. The thermal stability is determined by differential thermal analysis. The electronic spectra (rotation, vibration and protonic magnetic resonance spectra) confirmed the molecular structure deduced from the equations of the synthesis reactions.

Описываются действие некоторых ароматических бисэфиров группы 4,4′-ди(арилокси)дифенилметана, их физические и химические свойства. Новые бисэфиры имеют температуру плавления ниже чем ранее синтезированные, принадлежащие группе 4,4′-ди(бензилокси)дифенила, а также лучшую термостойкость, определяющуюся термодифференциальным анализом. Электронные, ротационно-вибрационные и протонно-магнитно-резонансные спектры подтвердили молекулярную структуру, выведенную из уравнений реакций синтеза.

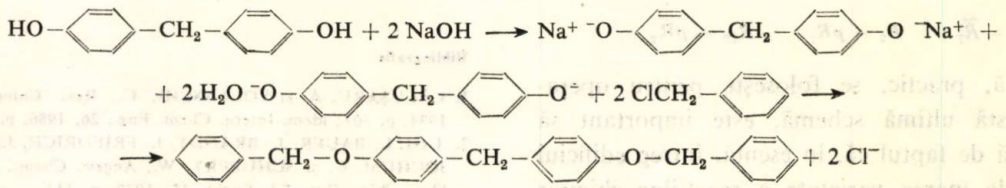
I. Sinteza biseterilor din grupa 4,4'-di(benziloxi)-difenilmetanului

Pentru obținerea unor biseteri aromatici cu temperaturi de topire inferioare celor obținuți anterior din hidrochinonă [1] și, respectiv, din 4,4′-dihidroxidifenil, s-a trecut la condensarea sării de sodiu a 4,4′-dihidroxidifenilmetanului cu diferiți compuși clormetilați aromatici.

Prezența grupei metilen între cele două nuclee benzenice, legată prin legături sigma, permite rotirea liberă în jurul acestor legături și coborîrea temperaturilor de topire, comparativ cu cele ale derivaților difenilului.

Coborîrea temperaturilor de topire, dar păstrarea maselor moleculare mari prezintă interes pentru eventuala utilizare a biseterilor ca plastifianți.

Obținerea noilor biseteri a constat în condensarea sării disodice a 4,4′-dihidroxidifenilmetanului, obținută anhidră din reacția 4,4′-dihidroxidifenilmetanului cu hidroxidul de sodiu [2] și îndepărtarea prin distilare azeotropă a apei, cu compușii monoclormetilați aromatici: clorura de benzil, 1-clormetil-2-metilbenzenul, 1-clormetil-3-metilbenzenul, 1-clormetil-4-metilbenzenul, 1-clormetil-2,4-dimetilbenzenul, 1-clormetil-2,5-dimetilbenzenul și 1-clormetil-4-clorbenzenul, de exemplu:



1. *Condensarea sării disodice a 4,4′-dihidroxidifenilmetanului cu clorură de benzil*

Într-un balon cu două gîturi de 100 ml, prevăzut cu termometru și refrigerent ascendent, s-au introdus 0,84 g 4,4′-dihidroxidifenilmetan (1/200 mol), 0,4 g NaOH (1/100 moli) și 20 ml etanol. Se încălzește la reflux circa 2 ore, cînd se formează sarea disodică a 4,4′-dihidroxidifenilmetanului parțial precipitată, par-

Prof. dr. chim. MIRCEA IOVU, Institutul de Medicină și Farmacie — București. Facultatea de Farmacie.
Dr. chim. FLOAREA ISPAS, Institutul de Medicină și Farmacie—Tîrgu-Mureș. Facultatea de Farmacie.

țial dizolvată în amestecul de etanol și apă (rezultată din reacție). Peste amestecul de reacție se adaugă 10 ml benzen și se distilă 15 ml (conținînd și amestecul ternar: apă—etanol—benzen), în balon rămînînd fenoxidul disodic anhidru. Peste acesta se adaugă 1,26 g clorură de benzil (1/100 moli) și se încălzește la reflux timp de 5 ore. După răcire, se filtrează precipitatul, se spală cu puțin alcool, apoi cu apă, pentru îndepărtarea completă a clorurii de sodiu din faza solidă. Se spală apoi cu 2—3 ml alcool și se usucă produsul. Rezultă 1,39 g produs, randament 80%. Se recristalizează din amestec de etanol—benzen: *t.t.* = 107°C.

Ceilalți compuși au fost obținuți în condiții similare.

II. Proprietăți fizice

În tabelul 1 sînt prezentate formulele de structură și moleculare, rezultatele analizei elementare cantitative, temperaturile de topire, lungimile de undă și coeficienții molari de extincție corespunzători maximelor de absorbție în ultraviolet ale noilor biseteri.

Biseterii din grupa 4,4′-di(benziloxi)-difenilmetanului sînt solizi cu temperaturi de topire mai coborîte cu circa 100°C decît cele ale biseterilor din grupa 4,4′-di(benziloxi)difenilului cu nuclee aromatice ale grupei benzil identic substituite, sintetizați anterior.

Noii biseteri sînt puțin solubili în eter etilic, acetonă, solubili în hidrocarburi aromatice și foarte puțin solubili în etanol. Purificarea biseterilor a fost realizată prin recristalizarea din amestec de etanol—benzen în diferite rapoarte.

III. Caracterizări spectrale

1. *Spectre electronice*

În spectrele electronice ale eterilor din această clasă obținute la soluții etanolice, cu concentrații de 10^{-5} moli/l se disting trei benzi de absorbție. Primele două, la valori mici ale lungimilor de undă, cuprinse între 200 și 230 nm, care depind de concentrație, nu au fost trecute în tabelul 1; ele sînt benzi de tip E, datorate tranzițiilor $\pi \rightarrow \pi^*$ ale celor două tipuri de nuclee benzenice diferit substituite și au extincții relativ mari.

Cea de-a treia bandă, lată, cu două sau trei maxime de absorbție, la extincții mult mai mici, se află la valori mai mari ale lungimilor de undă, care au fost cuprinse în tabelul 1.

Maximele de absorbție cuprinse între 274 și 288 nm sînt datorate tranzițiilor $\pi \rightarrow \pi^*$ ale grupelor de aril—eter, care conțin nuclee benzenice substituite cu oxigen, donor de electroni, ai cărui electroni neparticipanți intră în conjugare cu electronii π ai nucleului benzenic, determinînd un efect batocrom (comparativ cu benzenul nesubstituit).

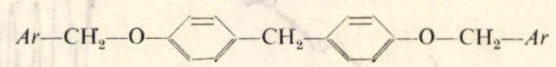
Substituția nucleelor benzenice periferice cu grupe metil are și ea un efect batacrom, dar cu mult mai mic decît substituția cu oxigen fenolic sau eteric.

2. *Spectre de rotație—vibrație*

În spectrele în IR obținute folosind tehnica pastilării cu bromură de potasiu, sînt prezente benzi de absorbție care confirmă structura moleculară a eterilor din grupa 4,4′-bis(benziloxi)-difenilmetanului dedusă din reacțiile chimice de obținere.

Prezența nucleelor benzenice este pusă în evidență de existența benzilor de absorbție de la 3 100—3 000 cm^{-1}, datorate vibrațiilor de valență $\nu_{C=H}$. Numărul și poziția acestora depind de numărul substituenților și de poziția lor pe nucleele benzenice periferice (fig. 1). Banda de la 3 030 cm^{-1} este comună majorității biseterilor din această grupă și este foarte intensă la cei paradisubstituiți (pe nucleele periferice). În cazul 4,4′-bis(benziloxi)-difenilmetanului cea mai

Tabelul 1



Nr. crt.	*Ar*	Formula moleculară	C, %		H, %		*t.t.*, °C	$\lambda_{max.}$ / $\varepsilon_{max.}$		
			calc.	găsit	calc.	găsit				
1	C_6H_5-	$C_{27}H_{24}O_2$	85,23	85,59	6,35	6,32	108	—	279,3 / 2584	288,2 / 2609
2	$2-CH_3-C_6H_4-$	$C_{29}H_{28}O_2$	85,26	85,79	6,91	7,21	95—105	274 / 2264	279 / 2438	288 / 2175
3	$3-CH_3-C_6H_4-$	$C_{28}H_{29}O_2$	85,26	84,70	6,91	6,87	56—57	274 / 2615	279 / 2653	288 / 2349
4	$4-CH_3-C_6H_4-$	$C_{29}H_{28}O_2$	85,26	85,42	6,91	7,20	118—123	—	279 / 2523	288,2 / 2986
5	$2,4-(CH_3)_2C_6H_3-$	$C_{31}H_{32}O_2$	85,28	85,41	7,38	7,88	82	—	277,8 / 3067	288,2 / 2550
6	$2,5-(CH_3)_2C_6H_3-$	$C_{31}H_{32}O_2$	85,28	84,92	7,38	7,27	73—74	—	277 / 4275	288 / 3557
7	$4-Cl-C_6H_4-$	$C_{27}H_{22}Cl_2O_2$*	72,15	72,27	4,93	4,99	133	—	277,8 / 32,45	288,2 / 3245

* Cl %, calculat: 15,87, găsit: 15,52.

intensă bandă din această regiune se află la 3 055 cm^{-1} și corespunde nucleelor benzenice monosubstituite (fig. 1).

În regiunea vibrațiilor de valență ν_{C-H}, din seria alifatică, numărul și poziția benzilor diferă foarte mult în funcție de existența și numărul radicalilor metil substituiți pe nucleele benzenice (tabelul 1).

Chiar și pentru compușii la care radicalii metil lipsesc, spectrele care cuprind benzi datorate grupelor $-CH_2-$ diferă. Astfel, în spectrul 4,4'-bis(benziloxi)-difenilmetanului (fig. 1), există trei benzi la 2 900, 2 870 și 2 860 cm^{-1}, ceea ce dovedește că legăturile C—H în cele trei grupe $-CH_2-$ nu sînt echivalente.

În spectrul 4,4'-bis(*p*-clorbenziloxi)-difenilmetanului, însă, sînt numai două benzi la 2 900 și 2 864 cm^{-1}, aceasta indicînd o echivalență a legăturilor C—H din grupele $-CH_2-$ în urma substituției cu clor în poziția para a grupelor benzilice.

Se remarcă faptul că absorbțiile datorate vibrațiilor de valență ν_{C-H} ale grupelor metilen se petrec la valori mult mai mici ale numerelor de undă decît cele corespunzătoare ale alcanilor, dovedind existența unor legături mai slabe C—H în punțile metilenice ale biseterilor decît ale alcanilor, desigur, datorită efectului radicalilor fenil și oxigenului eteric.

Benzile slabe din regiunea 2 000—1 660 cm^{-1} de combinații și armonice ale vibrațiilor ν_{C-H} din regiunea 1 000—680 cm^{-1} pun în evidență numărul și poziția reciprocă a substituenților de pe nucleele benzenice, fiind mult diferite de la un compus la altul (fig. 1 și 2). Nu s-a considerat necesară obținerea unor spectre la concentrații mai mari de biseteri în KBr, pentru ca acestea să poată fi mai ușor comparate.

Existența nucleelor benzenice este pusă în evidență prin prezența benzilor caracteristice vibrațiilor de valență $\nu_{C=C}$, care se află la valori ale numerelor de undă oscilînd în jurul valorilor 1 610, 1 580, 1 500 și 1 450 cm^{-1}. Cea mai intensă dintre aceste benzi se află la 1 500 cm^{-1}. Face excepție biseterul care conține doi atomi de clor în poziție para pe nucleele benzenice periferice moleculei, în spectrul căruia, în jurul valorii de 1 600 cm^{-1}, se află trei benzi la 1 608, 1 605 și 1 578 cm^{-1}.

Vibrația de deformație în plan a grupelor metilen duce la absorbții la 1 430 cm^{-1}.

Existența grupelor eterice este pusă în evidență de prezența unei benzi, cea mai intensă din spectru, la 1 245 cm^{-1}, care apare, de fapt, scindată cu două maxime, la 1 245 și 1 238 cm^{-1}. Această bandă este datorată, desigur, vibrației ν_{C-O-C} antisimetrice. Banda de la 1 035 cm^{-1} a fost atribuită vibrației de valență, ν_{C-O-C}, simetrice [3,4].

În regiunea vibrațiilor de deformație în afara planului a legăturilor C—H din nucleele benzenice, dintre 1 000 și 680 cm^{-1}, este pus în evidență numărul de substituenți de pe nucleele benzenice. Cînd toate nucleele benzenice sînt disubstituite (fig. 2), în spectru există o singură bandă importantă în această regiune, la 800 cm^{-1}. Dacă o parte din nuclee sînt disubstituite (cele centrale), iar restul sînt monosubstituite (fig. 1), atunci există două benzi intense în această regiune, la 803 și 703 cm^{-1}.

3. *Spectre de rezonanță magnetică nucleară*

Pentru confirmarea structurii moleculare a noilor biseteri au fost analizate și spectrele de rezonanță

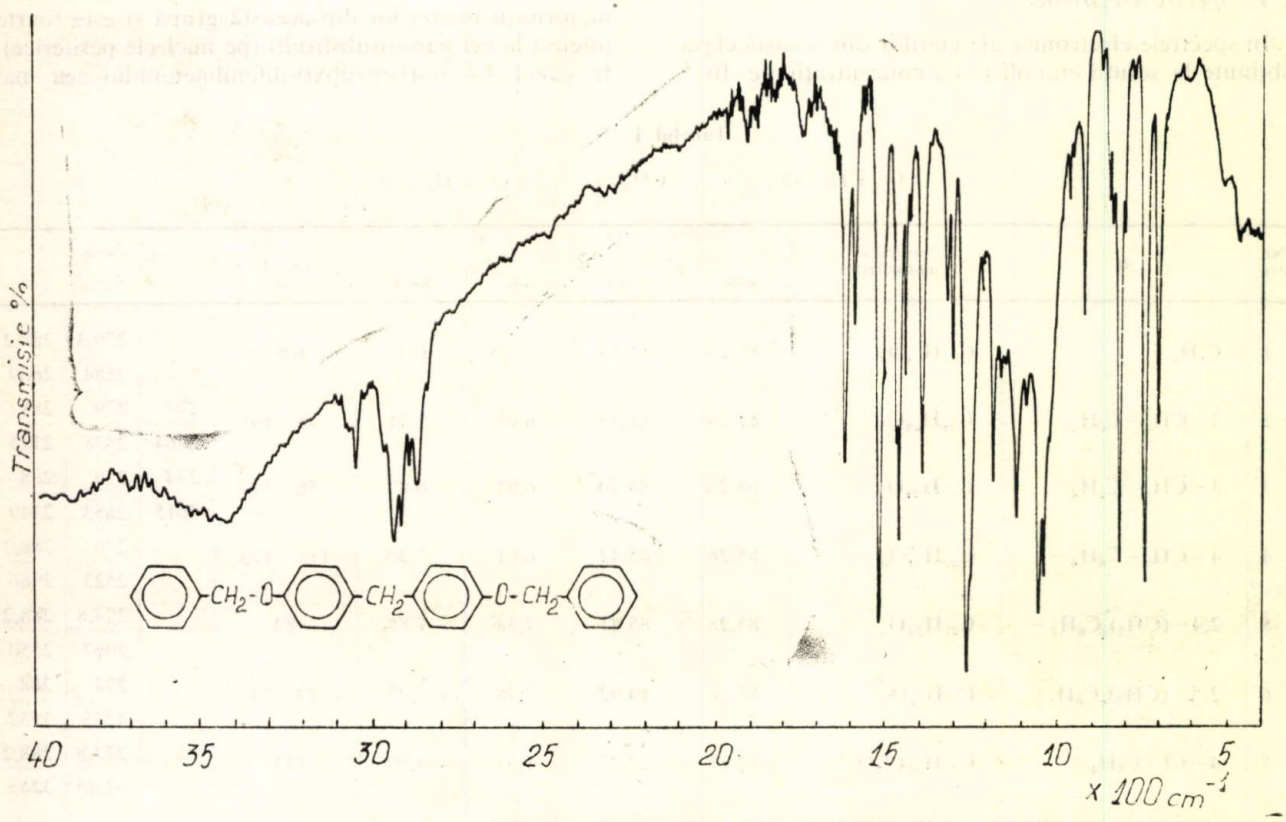


Fig. 1. Spectrul în IR al 4,4'-di(benziloxi)-difenilmetanului.

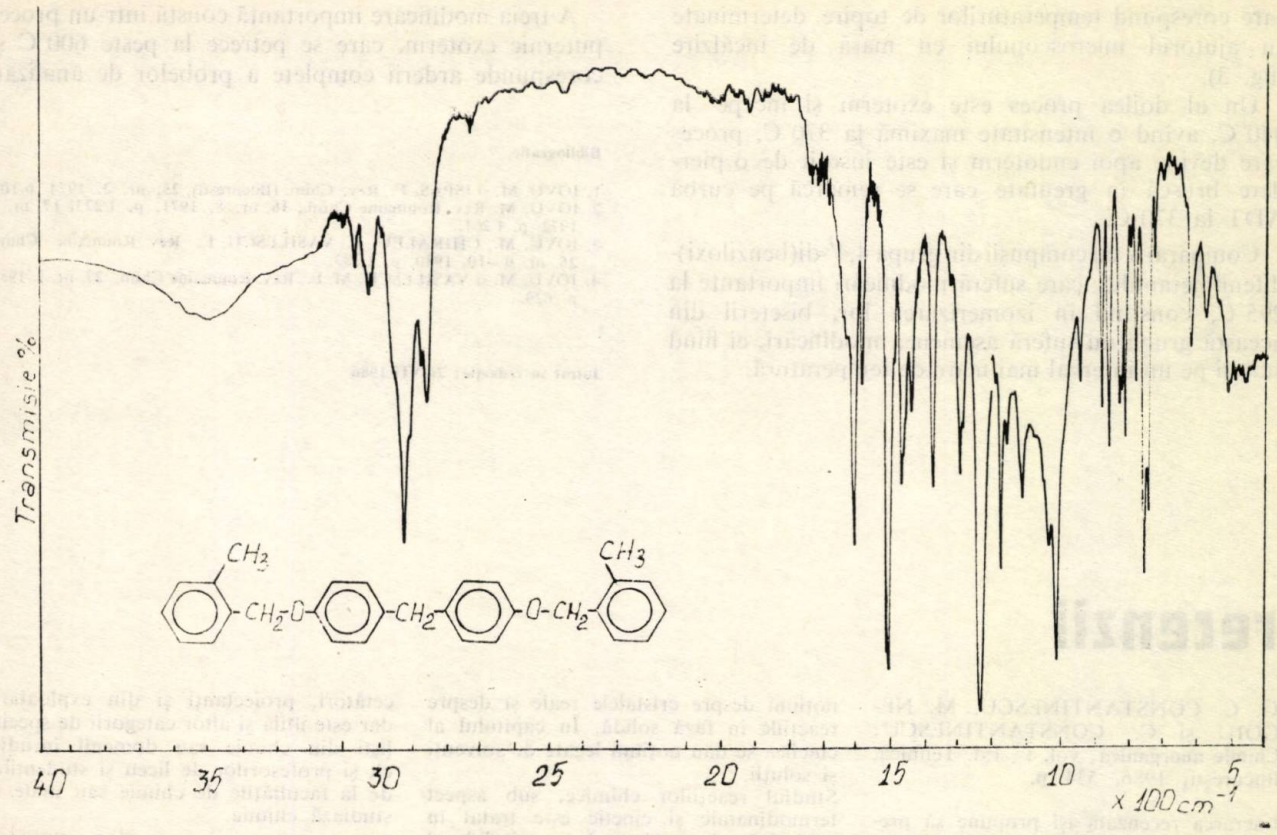
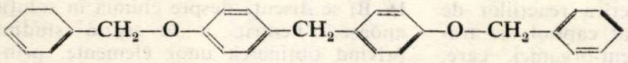


Fig. 2. Spectrul în IR al 4,4'-di(*o*-metilbenziloxi)-difenilmetanului.

magnetică folosind ca solvent tetraclorura de carbon, iar ca standard intern tetrametilsilanul.

Lucrînd la 60 MHz se obțin spectre relativ ușor de interpretat, corespunzătoare structurilor moleculare deduse din date chimice și în acord cu spectrele în UV și IR. În tabelul 2 este redată schematic analiza spectrului 4,4'-di(benziloxi)-difenilmetanului.

Singletul de la $\delta = 3{,}78$ p.p.m. a fost atribuit protonilor grupei $-CH_2-$ dezecranați de vecinătatea radicalilor fenil, iar singletul de la $\delta = 4{,}93$ p.p.m., protonilor grupelor $-CH_2-$, mai puternic dezecranați de grupa fenoxid, la care se adaugă și efectul radicalului fenil.



Tabelul 2

δ, p.p.m.	Nr. protoni	Multiplicitate	Atribuire
3,78	2	singlet	*a*
4,93	4	singlet	*b*
6,83	8	dublet de dubleți	*c*
7,28	10	singlet	*d*

Dubletul de dubleți centrat la $\delta = 6{,}83$ p.p.m. este reprezentativ pentru protonii benzenului *p*- diferit disubstituit, datorat cuplajului orto.

Singletul de la $\delta = 7{,}28$ p.p.m. corespunde protonilor benzenului monosubstituit.

IV. Analiza termică diferențială

Derivatogramele obținute folosind 100 mg biseter pe intervalul de 1000°C ($DT = 10°$/min), în atmosferă de aer, indică un prim proces endoterm la valori

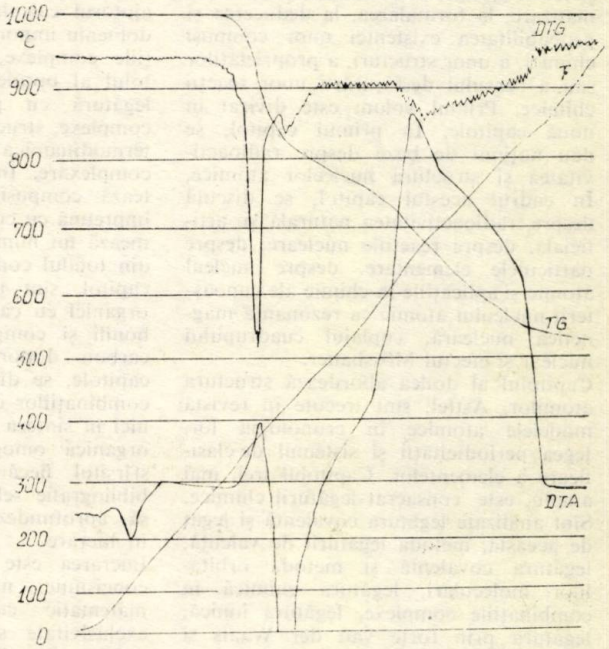


Fig. 3. Derivatograma 4,4'-di(benziloxi)-difenilmetanului

care corespund temperaturilor de topire determinate cu ajutorul microscopului cu masă de încălzire (fig. 3).

Un al doilea proces este exoterm şi începe la 340°C, avînd o intensitate maximă la 370°C, proces care devine apoi endoterm şi este însoţit de o pierdere bruscă în greutate care se remarcă pe curba ADT la 370°C.

Comparativ cu compuşii din grupa 4,4'-di(benziloxi)-difenilmetanului, care suferă modificări importante la 295°C, constînd în izomerizarea lor, biseterii din această grupă nu suferă asemenea modificări, ei fiind stabili pe un interval mai mare de temperatură.

A treia modificare importantă constă într-un proces puternic exoterm, care se petrece la peste 600°C şi corespunde arderii complete a probelor de analizat.

Bibliografie

1. IOVU, M. şi ISPAS, F., Rev. Chim. (Bucureşti), **25**, nr. 2, 1974 p 102.
2. IOVU, M. Rev. Roumaine Chim., **16**, nr. 8, 1971, p. 1 223i **17**, nr. 7, 1972, p. 1 261.
3. IOVU, M., CHIRALEU, F., VASILESCU, E. Rev. Roumaine Chim., **25**, nr. 9—10, 1980, p. 1 383.
4. IOVU, M. şi VASILESCU, M. E., Rev. Roumaine Chim., **27**, nr. 5, 1982, p. 629.

Intrat în redacţie: 26.VII.1986

recenzii

G. C. CONSTANTINESCU, M. NEGOIU şi C. CONSTANTINESCU: **Chimie anorganică**, vol. I., Ed. Tehnică, Bucureşti, 1986, 534 p.

Lucrarea recenzată îşi propune să prezinte într-un mod unitar, sintetic, noţiunile de bază ale chimiei anorganice. Datorită descoperirilor care au loc continuu în acest domeniu, a apariţiei explozive de noi compuşi chimici, prezentarea şi descrierea acestora a devenit practic imposibilă în cărţile şi tratatele de chimie, locul lor fiind luat de enciclopediile şi dicţionarele de chimie. Astăzi, din motivele arătate, lucrările moderne de chimie, ca şi volumul recenzat, se bazează tot mai mult pe metoda deductivă de expunere, logică, dialectică, ce pornind de la un număr de legi şi teorii ajunge, prin comparaţie şi sistematizare, la formularea, la deducerea şi probabilitatea existenţei unor compuşi chimici, a unor structuri, a proprietăţilor sau a sensului desfăşurării unor reacţii chimice. Primul volum este divizat în nouă capitole. În primul capitol, se dau noţiuni de bază despre radioactivitatea şi structura nucleelor atomice. În cadrul acestui capitol, se discută despre radioactivitatea naturală şi artificială, despre reacţiile nucleare, despre particulele elementare, despre nucleul atomic şi aplicaţiile în chimie ale cunoaşterii nucleului atomic ca rezonanţă magnetică nucleară, cuplajul cuadrupului nuclear şi efectul Mössbauer.

Capitolul al doilea abordează structura atomilor. Astfel, sînt trecute în revistă modelele atomice în cronologia lor, legea periodicităţii şi sistemul de clasificare a elementelor. Capitolul trei, mai amplu, este consacrat legăturii chimice. Sînt analizate legătura covalentă şi legat de aceasta, metoda legăturii de valenţă, legătura covalentă şi metoda orbitalilor moleculari, legătura chimică în combinaţiile complexe, legătura ionică, legătura prin forţe van der Waals şi legătura de hidrogen. La capitolul al patrulea, chimia stării solide, se dau noţiuni despre cristalele reale şi despre reacţiile în fază solidă. În capitolul al cincilea se dau noţiuni legate de solvenţi şi soluţii.

Studiul reacţiilor chimice, sub aspect termodinamic şi cinetic este tratat în capitolul al şaselea. În capitolul al şaptelea se expun tipurile, de reacţii chimice, ca transferul de protoni, reacţiile acid—bază, transferul de electroni, reacţiile de oxido-reducere, transferul de liganzi, reacţiile de complexare, echilibrele competitive şi reacţiile în topituri. În acest capitol pentru a se explica evoluţia reacţiilor în soluţii s-a apelat nu numai la metodele analitice ci şi la cele grafice, prin utilizarea diagramelor logaritmice în mod unitar pentru orice transfer de particulă sau competiţie între particulă. Diagramele se pot trasa foarte uşor numai din cîteva date cu ajutorul calculatoarelor electronice. Un domeniu important al chimiei, combinaţiile complexe, este dezbătut în capitolul al optulea, unde se dau date în legătură cu prepararea combinaţiilor complexe, structura şi izomeria acestora, termodinamica şi cinetica reacţiilor de complexare. În ultimul capitol, se tratează compuşii element-organici, care, împreună cu combinaţiile complexe, formează un număr impresionant de mare din totalul compuşilor chimici. În acest capitol, sînt trataţi compuşii element-organici cu carbon donor, σ metal-carbonili şi compuşii element-organici cu carbon donor π. În ultimele două capitole, se discută şi despre utilizarea combinaţiilor complexe şi element-organici în sinteza organică fină, în cataliza organică omogenă şi bioinginerie. La sfîrşitul fiecărui capitol se indică o bibliografie selectivă utilă celor ce vor să aprofundeze unele noţiuni tratate în lucrare.

Lucrarea este scrisă cu claritate şi concisiune, nu utilizează un aparat matematic complex şi utilizează în exclusivitate sistemul internaţional de unităţi (SI). Se adresează specialiştilor din domeniul chimiei anorganice, cercetători, proiectanţi şi din exploatare, dar este utilă şi altor categorii de specialişti din chimie sau domenii înrudite cît şi profesorilor de liceu şi studenţilor de la facultăţile de chimie sau unde se studiază chimia.

C. A. COCIAŞU

G. C. CONSTANTINESCU, I. ROŞCA şi M. NEGOIU: **Chimie anorganică**, vol. II. Ed. Tehnică, Bucureşti, 1986, p. 539—920.

Volumul al doilea cuprinde în continuarea volumului unu capitolele 10—28 în care se tratează elementele şi combinaţiile în mod comparativ, pe grupe, conform clasificării din sistemul periodic al elementelor. La fiecare element (hidrogenul) sau grupe de elemente, se dau date în legătură cu caracteristicile generale comune grupei, starea naturală, metodele de obţinere, reacţiile elementelor, utilizările şi combinaţiile elementelor pe baza noţiunilor teoretice discutate în primul volum. La unele grupe (III A, IV B) se discută despre chimia în soluţii apoase. Pentru a se uşura studiul privind obţinerea unor elemente, principalele reacţii chimice ale acestora sau ale unor compuşi, proprietăţile fizice, tipurile de reacţii, proprietăţile atomice şi fizice ale elementelor şi altele sînt redate sub formă de scheme, grafice şi tabele. La sfîrşitul volumului, se indică bibliografia şi un index alfabetic de termeni, comun pentru ambele volume, care uşurează consultarea lucrării. Volumul doi, după cum este structurat, constituie un compendiu de chimie anorganică, ce se adresează deopotrivă specialiştilor din chimia anorganică şi celorlalţi specialişti din chimie şi domeniile înrudite, celor care vor să-şi reîmprospăteze cunoştinţele din chimia anorganică, profesorilor din licee. El poate fi utilizat, în egală măsură, de studenţii facultăţilor cu profil de chimie, metalurgie, alimentar, farmaceutic etc.

C. A. COCIAŞU

VICTORIŢA BURGHELEA
MARTIN VINCZE
RODICA STOICA
CORNELIA PÎRLOG

Sinteza amidelor acizilor graşi

C.Z.: 547.298.1

În lucrare, se stabileşte relaţia dintre parametrii reacţiei de obţinere a amidelor primare din esterii naturali ai acizilor graşi şi amoniac şi se stabilesc condiţiile optime de transpunere a procesului de la faza de laborator la faza de micropilot.

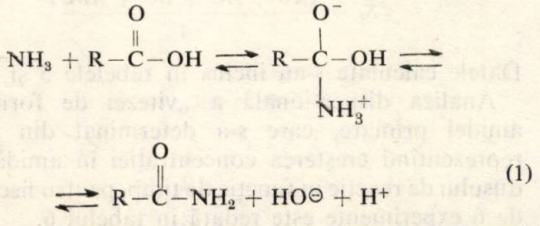
The paper presents the relations among the parameters of the reaction of the natural esthers of fatty acids with the ammonia for the obtaining of primary amides. The optimal conditions of transposing this process to a pilot plant are described.

В работе устанавливается соотношение между параметрами реакции получения первичных амидов из природных эфиров жирных кислот и аммиака и определяются оптимальные условия перенесения процесса с лабораторного масштаба в микропилот.

Amidele primare ale acizilor graşi reprezintă o clasă importantă de substanţe, atît din punctul de vedere al utilizării ca auxiliari în prelucrarea maselor plastice, mai ales a polietilenei, cît şi din punctul de vedere al posibilităţilor de transformare în alţi derivaţi valoroşi.

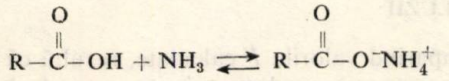
Există numeroase metode de obţinere a amidelor primare. În această lucrare se studiază cele mai importante din punctul de vedere al aplicării industriale, şi anume obţinerea din acizi graşi şi amoniac şi obţinerea din esteri ai acizilor graşi şi amoniac.

Mecanismul probabil pentru formarea amidelor primare din acizi şi amoniac este formarea unui complex intermediar tetraedric, rezultat prin atacul nucleofil al amoniacului asupra atomului de carbon carboxilic, urmat de eliminarea unei molecule de apă conform reacţiei [1]:



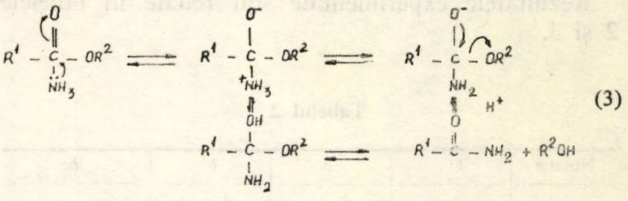
(1)

Pe de altă parte, ca să poată avea loc această reacţie, echilibrul reacţiei secundare (2) trebuie să fie deplasat spre stînga:



(2)

Obţinerea amidelor din esterii acizilor graşi şi amoniac, calitativ, apare ca o reacţie de substituţie nucleofilă la atomul de carbon carboxilic, precedat de formarea unui intermediar tetraedric:



(3)

Comparînd cele două căi de sinteză a amidelor, se observă că obţinerea amidelor din esteri şi amoniac implică un consum energetic mai mic decît în cazul sintezei din acid şi amoniac, deoarece reacţia de amidare (1) trebuie să fie precedată de reacţia (2) care, de fapt, este disocierea termică în componenţi ai sării de amoniu a acidului gras.

Această lucrare urmăreşte stabilirea corelaţiilor dintre parametrii reacţiei de obţinere a amidelor primare din esteri naturali ai acizilor graşi şi amoniac, precum şi stabilirea condiţiilor optime de trecere de la faza de laborator la faza de micropilot.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

S-a adoptat un plan de experienţe factoriale de 2^3, care permite reducerea volumului de lucrări experimentale prin eliminarea din cîmpul de observaţie a parametrilor tehnologici a căror variaţie nu influenţează semnificativ rezultatele obţinute [2].

Factorii a căror corelare s-a studiat şi nivelele acestora sînt prezentate în tabelul 1.

În cadrul fiecărui experiment, s-au executat cîte cinci probe, deci 6 sinteze, variind timpul de reacţie (numărul total de sinteze: $6 \times 2^3 = 48$).

Ca măsură a formării produsului util, s-a determinat pentru fiecare sinteză cantitatea de amidă

Ing. VICTORIŢA BURGHELEA şi ing. CORNELIA PÎRLOG, ICECHIM-Bucureşti.
Dr. ing. RODICA STOICA, Centrala Industrială de Coloranţi, Lacuri şi Detergenţi — Bucureşti.
Ing. MARTIN VINCZE, Întreprinderea de Detergenţi—Timişoara.

Tabelul 1

Temperatura [A], °C	130				150			
Tipul catalizatorului [B]	CH_3COOH		$CH_3COOH \cdot BF_3$		CH_3COOH		$CH_3COOH \cdot BF_3$	
Cantitatea de catalizator [C], ml	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0
Notație	1	*c*	*b*	*bc*	*a*	*ac*	*ab*	*abc*

formată prin titrare cu acid percloric în mediu de anhidridă acetică.

Pentru efectuarea sintezelor, s-a folosit un reactor din oțel inoxidabil (0,5 l) prevăzut cu agitator, termometru, manometru și sistem de termostatare, ce permite menținerea unei temperaturi constante (± 0,5°C).

În sinteze au fost utilizați următorii reactanți:

— trioleină: indice de aciditate: max. 7 mg KOH/g; indice de saponificare: 185 mg KOH/g; indice de iod: 80—105 $gI_2/100$ g produs;

— amoniac tehnic conc. min. 99,8%, STAS 448-1967;

— acid acetic tehnic conc. 96%, STAS 14-1975, Tip A.

Toate sintezele au fost efectuate la presiune de 8 atm. și cantitatea de trioleină luată în lucru a fost de 250 g.

Rezultatele experimentale sînt redate în tabelele 2 și 3.

Tabelul 2

Notație	1		*c*		*b*		*bc*	
Timpul de sinteză, h	nr. crt.	amidă, %	nr. crt.	amidă, %	nr. crt.	amidă, %	nr. crt.	amidă, %
0,5	1	16	7	12	13	13,8	19	16,8
1,0	2	25,9	8	20,3	14	18,3	20	21,0
1,5	3	25,9	9	27,8	15	25,6	21	30,9
2,0	4	30,6	10	37,5	16	36,4	22	46,5
2,5	5	40,0	11	40,1	17	38,6	23	39,18
3,0	6	51,1	12	44,5	18	42,7	24	49,0

Tabelul 3

Notație	*a*		*ca*		*ab*		*abc*	
Timpul de sinteză, h	nr. crt.	amidă, %	nr. crt.	amidă, %	nr. crt.	amidă, %	nr. crt.	amidă, %
0,5	25	19,2	31	20,9	37	25,5	43	27,5
1,0	26	40,0	32	33,4	38	31,5	44	36,5
1,5	27	42,2	33	41,9	39	40,8	45	50,0
2,0	28	46,8	34	43,4	40	49,8	46	58,0
2,5	29	52,8	35	73,3	41	77,5	47	78,5
3,0	30	54,7	36	70,4	42	82,3	48	84,0

Analiza dispersională a datelor experimentale

În tabelul 4 se dau semnele algebrice pentru însumarea termenilor în experiențe factoriale de tip 2^3.

Tabelul 4

Factori	Notație							
	1	*a*	*b*	*ab*	*c*	*ac*	*bc*	*abc*
A	−	+	− −	+	−	+	−	+
B	−	−	+	+	−	−	+	+
C	−	−	−	−	+	+	+	+
AB	+	−	−	+	+	−	−	+
AC	+	−	+	−	−	+	−	+
BC	+	+	−	−	−	−	+	+
ABC	−	+	+	−	+	−	−	+

În scopul întocmirii tabelului de analiză dispersională, se calculează suma pătratelor:

$$S_A = \frac{A^2}{2^3}; \quad S_B = \frac{B^2}{2^3}; \quad S_C = \frac{C^2}{2^3}; \quad S_{AB} = \frac{AB^2}{2^3};$$

$$S_{AC} = \frac{AC^2}{2^3}; \quad S_{BC} = \frac{BC^2}{2^3}; \quad S_{ABC} = \frac{ABC^2}{2^3};$$

Sumele parțiale se calculează după formulele:

$$S_1 = \frac{A^2 + B^2 + C^2 + AB^2 + AC^2 + BC^2 + ABC^2}{2^3}$$

$$S_2 = \frac{(A + C + B + AB + AC + BC + ABC)^2}{2^3}$$

iar suma totală:

$$S_T = S_1 - S_2 .$$

Ecuația dispersiei este:

$$S_r = \frac{(AB + AC + BC + ABC)}{4}$$

Datele calculate s-au inclus în tabelele 5 și 6.

Analiza dispersională a „vitezei de formare" a amidei primare, care s-a determinat din graficele reprezentînd creșterea concentrației în amidă a produsului de reacție în funcție de timp, pentru fiecare serie de 6 experimente este redată în tabelul 6.

Pentru pragul de semnificație de 0,05, se găsește din tabele valoarea de 7,71 pentru *F*.

CONCLUZII

Comparînd valorile *F* calculate, rezultă că factorul *A* (temperatura) produce prin trecerea de la nivelul inferior (130°C) la cel superior (150°C) efecte semnificative asupra conținutului de amidă în produsul de reacție. Dimpotrivă, factorul *B* (tipul catalizatorului) nu produce efecte semnificative.

Totuși, ca observații de ordin calitativ, se poate spune că tipul catalizatorului (trecerea de la un catali-

Tabelul 5

Timpul de reacție, h	Sursa de dispersie	S_I	Gradul de libertate	Dispersia	F calculat
0,5	*A*	150,42	1		150,42/7,04 = 21,3
	B	29,92	1		29,92/7,04 = 4,24
	C	0,89	1		0,89/7,04 = 0,126
	AB	113,18	1		
	AC	2,73	1		
	BC	6,43	1	$S_r = 7{,}04$	
	ABC	5,83	1		
1,0	*A*	391,16	1		391,16/12,78 = 30,6
	B	19,02	1		19,02/12,78 = 1,48
	C	2,48	1		12,48/12,78 = 0,194
	AB	0,266	1		
	AC	0,224	1		
	BC	49,3	1	$S_r = 12{,}78$	
	ABC	1,33	1		
1,5	*A*	521,32	1		521,32/7,05 = 73,89
	B	10,99	1		10,9/7,05 = 1,55
	C	32,88	1		32,88/7,05 = 4,66
	AB	1,786	1		
	AC	0,414	1		
	BC	21,19	1	$S_r = 17{,}055$	
	ABC	4,83	1		
2,0	*A*	276,12	1		276,12/13,9 = 19,79
	B	131,22	1		131,2/13,9 = 9,4
	C	59,4	1		59,4/13,9 = 4,25
	AB	0,98	1		
	AC	18,6	1	$S_r = 13{,}9$	
	BC	27,38	1		
	ABC	8,82	1		
2,5	*A*	1600,65	1		1600,6/121,2 = 13,2
	B	33,78	1		33,7/121,2 = 0,278
	C	15,45	1		15,4/121,2 = 0,217
	AB	234,14	1		
	AC	127,68	1	$S_r = 121{,}2$	
	BC	1,99	1		
	ABC	121,05	1		
3,0	*A*	1650,25	1		1650,2/48,8 = 33,8
	B	289,2	1		289,2/48,8 = 5,92
	C	101,53	1		101,5/48,8 = 2,07
	AB	141,96	1		
	AC	5,61	1	$S_r = 48{,}8$	
	BC	17,7	1		
	ABC	30,03	1		

Tabelul 6

Sursa de dispersie	S_L	Gradul de libertate	Dispersia	F calculat
A	158,42	1		1,58,4/5,5=28,76
B	16,82	1		16,82/5,5= 3,05
C	4,20	1		4,2/5,5= 0,76
AB	19,22	1		
AC	0,125	1	$S_r = 5{,}5$	
BC	0,045	1		
ABC	2,645	1		

zator mai puțin activ la unul mai activ), respectiv, trecerea de la o cantitate mai mică la o cantitate mai mare are semnificație numai la sfîrșitul reacției cînd, datorită scăderii concentrației unuia dintre reactanți, viteza de transformare scade mult. În același timp, creșterea temperaturii la sfîrșitul reacției are o semnificație importantă în obținerea produsului util.

Aceste constatări au o semnificație tehnologică și economică deosebită, deoarece face posibilă utilizarea unui catalizator ușor accesibil (acid acetic), pe de o parte, și alegerea unor temperaturi scăzute la începutul reacției, urmînd ca aceasta să se mărească progresiv, ajungînd la temperaturi mai ridicate numai la sfîrșitul reacției în vederea obținerii unor conversii convenabile.

Verificarea experimentală a concluziilor

Pentru verificarea concluziilor desprinse din studiul efectuat, s-au efectuat sinteze de amide ale acizilor grași într-un reactor de 10 l, cu o cantitate de trioleină de 40 de ori mai mare decît cea folosită în timpul studiului, alegînd următorii parametrii:

— cantitatea de trioleină	10 kg
— timpul de reacţie	5 h
— temperatura la începutul reacţiei (primele 3 h)	130°C
— temperatura la sfîrşitul reacţiei	150°C
— catalizator CH_3COOH	20 g
— presiunea NH_3	8 atm.

În produsul de reacţie, s-a determinat, prin titrare cu acid percloric în mediu de anhidridă acetică, concentraţia în amidă, obţinîndu-se o valoare de circa 86%, ceea ce corespunde la o conversie în produs util de 96% (conversia reprezintă transformarea acizilor graşi conţinuţi în trigliceridă în amidă primară).

Amida primară a fost pusă în evidenţă prin spectroscopie în IR şi prin cromatografie pe strat subţire (pe suport de Kieselgel G, folosind ca eluent un amestec de cloroform: acetonă: alcool etilic în proporţie de 91:8:1 în volume; developant — galben de pinacriptol, reactiv Dragendorff).

Bibliografie

1. ZABICKY, J., „The Chemistry of Amides", Interscience Publishers, New York, 1970.
2. POGANY I. şi BANCIU, M., „Tehnică experimentală în chimia organică", Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1977.

Intrat în redacţie: 23.II.1987

recenzii

*** * * Nomenclatura chimiei organice. După regulile elaborate de Uniunea Internaţională de Chimie Pură şi Aplicată.** (sub îngrijirea şi adaptarea dr. D. Purdela) Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1986, 453 pag.

Urmînd cronologic, după apariţia în limba română a nomenclaturii chimiei anorganice („cartea roşie") în anul 1977 sub îngrijirea şi adaptarea dr. ing. D. Purdela şi a nomenclaturii biochimiei în anul 1984 sub îngrijirea şi adaptarea prof. dr. doc. I. F. Dumitru, „Nomenclatura chimiei organice" („cartea albastră", cum apare în originalul englezesc) este o lucrare amplă, prin care s-a căutat să se adapteze în limba română nomenclatura chimică după normele stabilite de Uniunea Internaţională de Chimie Pură şi Aplicată (IUPAC). La baza elaborării lucrării în limba română intitulată „Nomenclature of Organic Chemistry. Sections A, B, C, D, E, F and H", 1979 (editori J. Rigandy and S. P. Klesnery), Pergamon Press, Oxford şi, de asemenea, s-au consultat versiunile în limbile franceză şi germană bazate pe ediţii anterioare ale unor secţiuni.

S-a căutat să se introducă reguli de nomenclatură, care să acopere domeniile cele mai importante ale chimiei organice. Acest lucru a constituit partea cea mai dificilă a lucrării, deoarece a trebuit să se integreze nomenclatura chimică românească în cea convenită pe plan internaţional dar cu păstrarea, în cea mai mare parte, a unor denumiri tradiţionale neperimate. De asemenea, s-a urmărit să se uniformizeze nomenclatura chimiei organice, eliminîndu-se acele alternative sau forme de denumiri chimice pe care nomenclatura IUPAC nu le acceptă pentru un singur compus.

Prima comisie internaţională pentru stabilirea nomenclaturii organice a fost constituită de Congresul de Chimie, care a avut loc în anul 1889, la Paris. În anul 1982, la Congresul Internaţional pentru Reforma Nomenclaturii Chimice, care a avut loc la Geneva un subcomitet al comisiei de mai sus a prezentat un raport în limba franceză cunoscut în istoria chimiei sub numele de nomenclatura de la Geneva. Această nomenclatură a fost adoptată în limba română de savantul C. Istrati, care în anul 1913 a publicat o nomenclatură completă a chimiei organice din acea perioadă. Lucrarea publicată acoperă următoarele titluri şi secţiuni: A. Hidrocarburi (aciclice, monociclice, policiclice condensate, cu punte, spiranice, asamblări de cicluri hidrocarbonate, ciclice cu catene laterale). B. Sisteme heterociclice fundamentale (nomenclatura heterociclică specializată, heterocicli spiranici, asamblări de heterocicluri, sisteme heterociclice cu punte); C. Grupe caracteristice conţinînd carbon, hidrogen, oxigen, azot, halogen, sulf, seleniu sau telur (sisteme de nomenclatură, derivaţi, halogenaţi, alcooli, fenoli şi derivaţi, acizi carboxilici şi derivaţi, compuşi conţinînd sulf bivalent, halogenuri, de organosulf, sulfoxizi, sulfone, acizi sulfonaţi şi derivaţi ai lor, compuşi conţinînd seleniu sau telur, grupe conţinînd un atom de azot, grupe conţinînd mai mult decît un atom de azot); D. Compuşi organici conţinînd elemente care nu sînt exclusiv carbon, hidrogen, oxigen, azot, halogen, sulf, seleniu şi telur) sisteme de nomenclatură, compuşi de coordinare, compuşi organometalici, catene şi cicluri cu distribuire regulată a heteroatomilor, compuşi organici conţinînd fosfor, arsen, stibiu sau bismut, compuşi organici ai siliciului, compuşi organici ai borului); E. Stereochimie (generalităţi, tipuri de izomerie, izomeri, cis-trans, cicluri condensate, chiralitate, conformaţii, stereoformule); F. Produşi naturali şi compuşi similari (denumiri nesistematice cu bază biologică, structuri pe bază pentru denumiri semisistematice, gradul de saturare sau nesaturare, modificarea structurii de bază, substituienţi, stereochimie); G. Reguli generale pentru o nomenclatură substitutivă bazată pe structură (indicaţii sumare); H. Compuşi modificaţi izotopic (simboluri, definiţii şi formule, denumirea compuşilor modificaţi izotopic, numerotarea compuşilor modificaţi izotopic, locanţi pentru compuşi modificaţi izotopic).

Lucrarea se încheie cu date referitoare la notaţia liniară WISWESER utilizată pentru codificarea şi înregistrarea informaţiilor structurale în chimie şi cu o listă a denumirilor de radicali.

În volum sînt incluse, aproape la fiecare capitol, note cuprinzînd denumirile chimice în limbile engleză, franceză şi germană şi note cu unele particularităţi de bază ale nomenclaturii folosite de Chemical Abstracts unde „o singură denumire chimică se impune a fi selectată pentru fiecare compus spre a fi citată într-un index de denumiri chimice".

Lucrarea se adresează tuturor chimiştilor, indiferent de specializare şi loc de muncă, cadrelor didactice, studenţilor de la facultăţile de chimie cît şi celor care au tangenţe cu chimie pentru adoptarea regulilor IUPAC atît în limbajul curent, cît şi în lucrările de specialitate.

C. A. COCIAŞU

NICOLAE NAUM
KIM GEN WEN
VASILE ABABI
NECULAI BÎLBĂ

Izomerizarea xilenilor pe catalizatori zeolitici

III. Izomerizarea *m*-xilenului pe zeoliți de tip Y, mordenit și ZSM-5

C.Z.: 66.095.2 : 547.531.2 : 66.097.3

Lucrarea prezintă rezultatele cercetărilor de laborator cu privire la izomerizarea m-*xilenului în prezența catalizatorilor zeolitici parțial decationizați $HNaY_5$, $HNaM_{24}$ și HNaZSM-5. S-a lucrat la temperaturile de 350, 400 și 450°C, în curent de hidrogen sau de azot, folosind un reactor dinamic diferențial și s-a urmărit activitatea izomerizantă și de disproporționare, selectivitatea catalizatorilor pentru izomerii xilenici, precum și dezactivarea lor. Conversia* m-*xilenului crește odată cu creșterea temperaturii și variază cu natura catalizatorului în ordinea: $HNaM_{24} > HNaY_5 > HNaZSM-5$. Gradul de izomerizare este proporțional cu gradul de disproporționare pentru catalizatorii de tip Y și mordenit. În cazul catalizatorului de tip ZSM-5 are loc numai izomerizare.*

The paper presents the results of laboratory research regarding the isomerization of m-xylene in the presence of zeolitic partially decationized catalysts: $NHaY_5$, $HNaM_{24}$ and HNaZSM-5. The reaction took place in a differential dynamic reactor, in a hydrogen or nitrogen flow at temperatures of 350, 400 and 450°C. The isomerizing and disproportioning activities, the catalyst selectivity for xylenic isomers and their deactivation were thoroughly studied. The conversion of m-xylene raises with the temperature and varies according to the type of catalyst as follows: $HNaM_{24} > HNaY_5 > HNaZSM-5$. The isomerization degree is proportional to the disproprtioning degree for mordenite and Y type catalysts. In the case of the ZSM-5 catalyst only the isomerization takes place.

В работе приводятся результаты лабораторных работ по изомеризации м-ксилола в присутствии частично декатионизированных цеолитных катализаторов $HNaY_5$, $HNaM_{24}$ и HNaZSM-5. Работы проводились при температурах 350, 400 и 450°C, в токе водорода или азота, в дифференциальном динамическом реакторе, изучая изомеризующую и диспропорционирующую активность, селективность катализаторов для ксилольных изомеров, а также их дезактивацию. Конверсия м-ксилола растет при увеличении температуры и меняется в зависимости от природы катализатора в ряду: $HNaM_{24} > HNaY_5 > HNaZSM-5$. Степень изомеризации пропорциональна со степенью диспропорционирования для катализаторов типа У и морденита. В случае катализатора типа ZSM-5 протекает лишь изомеризация.

Transformarea prin izomerizare a *m*-xilenului în *o*- și *p*-xilen prezintă importanță atît teoretică, cît, mai ales, practică, deoarece *m*-xilenul nu a găsit pînă acum decît utilizări restrînse [1, 2].

Izomerizarea xilenilor are loc în prezența catalizatorilor de tip Friedel-Crafts, la temperatură joasă (0—30°C), a unor catalizatori monofuncționali acizi solizi (CONTACT — WO_3 și MoO_3/aluminosilice și CC — aluminosilice) sau a unor catalizatori bifuncționali (Pt/aluminosilice — Octafining, IZ.1 și IZ.2, Pt/alumină activă — RC.1, RC.2), la temperaturi între 400 și 500°C [3].

În ultimii ani, drept catalizatori bifuncționali de izomerizare se folosesc zeoliții sintetici decationizați sau schimbați ionic cu metale polivalente, în special din grupa pămînturilor rare [1,4—8]. Catalizatorii zeolitici pe bază de mordenit sau ZSM-5, datorită stabilității termice înalte, permit să se lucreze la temperaturi ridicate, ceea ce asigură randamente ridicate de reacție, îmbunătățește selectivitatea și reduce formarea de cocs.

Studiile efectuate asupra izomerizării xilenilor pe catalizatori zeolitici de tip faujazit (X, Y) și mordenit au evidențiat că, alături de reacția de izomerizare ce conduce la *o*- și *p*-xilen, au loc și reacții de disproporționare, care conduc la toluen și trimetilbenzeni.

Într-o lucrare anterioară [9], a fost studiată izomerizarea *o*-xilenului pe catalizatori zeolitici parțial decationizați. În această lucrare a fost cercetată capacitatea izomerizantă și de disproporționare a catalizatorilor zeolitici de tip Y, mordenit și ZSM-5 pentru *m*-xilen, selectivitatea catalizatorilor în funcție de temperatură și dezactivarea lor, datorită depunerii de cocs rezultat în urma reacțiilor posibile de cracare.

Dr. ing. NICOLAE NAUM, prof. dr. ing. VASILE ABABI și conf. dr. ing. NICULAE BÎLBĂ, Institutul Politehnic—Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. ing. KIM GEN WEN, Republica Populară Democrată Coreeană.

I. PARTEA EXPERIMENTALĂ

1. Materiale

Drept catalizatori pentru izomerizarea *m*-xilenului s-au folosit zeoliţi de tip Y, mordenit şi ZSM-5, parţial decationizaţi: $HNaY_5$, $HNaM_{24}$ şi HZSM-5. Condiţiile sintezei hidrotermale şi schimbul ionic în forma hidrogen au fost comunicate anterior [9]. Unele caracteristici ale catalizatorilor zeolitici utilizaţi sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

CARACTERISTICI PRINCIPALE ALE CATALIZATORILOR ZEOLITICI

Zeolitul iniţial	Raport molar, SiO_2/Al_2O_3	Catalizatorul zeolitic	Gradul de schimb, %	Suprafaţa specifică, m^2/g
NaY_5	4,90	$HNaY_5$	58,6	620
NaM_{24}	10,70	$HNaM_{24}$	51,2	348
NaZSM-5	53,40	HNaZSM-5	50,8	210

Înainte de utilizare, fiecare probă de catalizator a fost activată termic în reactor, la 500°C, în curent de hidrogen sau azot, timp de 6 ore.

2. Aparatura şi condiţiile de lucru

Izomerizarea *m*-xilenului s-a efectuat la presiune atmosferică, într-un reactor dinamic diferenţial cu funcţionare continuă [10]. Reglarea temperaturii, cu o precizie de $\pm$ 1°C, s-a efectuat cu ajutorul unui termostat cu generator, cu tensiune liniar variabilă, cu comandă pe grilă cu tiristor. Reactantul lichid a fost dozat cu o pompă peristaltică microdozatoare de tip Unipan. Produsele reacţiei, răcite la −5°C, au fost analizate cromatografic, folosind o coloană cu lungimea de 4,5 m şi diametrul de 3 mm,umplută cu Cromosorb W (80—100 mesh) şi Benton 34, saturat cu dinonilftalat [9].

Izomerizarea *m*-xilenului a fost cercetată la temperaturile de 350, 400 şi 450°C, folosind drept gaz purtător hidrogen sau azot, la un raport molar hidrogen/*m*-xilen = 2:1 şi azot/*m*-xilen = 1,5:1. Viteza spaţială de alimentare a reactorului a fost de 3,4 g/g·h, iar cantitatea de catalizator, sub formă de granule, de circa 5 g.

II. REZULTATE EXPERIMENTALE

1. Conversia *m*-xilenului

Transformările suferite de *m*-xilen pe catalizatori zeolitici, în funcţie de temperatura de lucru, sînt prezentate în tabelul 2, sub forma conversiei totale.

Tabelul 2

CONVERSIA CATALITICĂ A *m*-XILENULUI PE CATALIZATORI ZEOLITICI, ÎN FUNCŢIE DE TEMPERATURĂ ŞI DE NATURA GAZULUI PURTĂTOR

Catalizatorul zeolitic	Temperatura de lucru, °C	Conversia *m*-xilenului, % moli	
		curent de hidrogen	curent de azot
$HNaY_5$	350	66,16	50,56
	400	72,84	66,29
	450	74,23	68,05
$HNaM_{24}$	350	70,19	64,30
	400	74,59	67,17
	450	81,14	75,66
HNaZSM-5	350	50,41	43,12
	400	59,82	52,15
	450	68,22	60,28

Conversia globală creşte cu temperatura şi este dependentă de natura catalizatorului zeolitic şi a gazului purtător. Pentru aceeaşi temperatură de lucru, indiferent de natura gazului purtător, conversia *m*-xilenului se situează în ordinea:

$$HNaM_{24} > HNaY_5 > HNaZSM\text{-}5$$

Formarea toluenului, a trimetilbenzenilor, a gazelor şi a cocsului pe lîngă izomerii xilenici este o dovadă că pe lîngă reacţia de izomerizare au loc şi reacţii de disproporţionare, transalchilare şi cracare. Distribuţia calitativă şi cantitativă a produselor rezultate din transformarea *m*-xilenului pe catalizatori zeolitici, în funcţie de temperatură, este prezentată în tabelul 3.

Influenţa temperaturii este diferită pentru cei trei catalizatori zeolitici. Astfel, cu creşterea temperaturii, scade conţinutul de izomerizare şi creşte cel al produselor de disproporţionare. Cantitatea de TMB, cea mai mare pe $HNaY_5$, scade cu temperatura, creşte pe $HNaM_{24}$, iar pe HNaZSM-5 este nulă. În general,

Tabelul 3

DISTRIBUŢIA PRODUSELOR REZULTATE LA IZOMERIZAREA *m*-XILENULUI PE CATALIZATORI ZEOLITICI, ÎN FUNCŢIE DE TEMPERATURĂ (GAZ PURTĂTOR — HIDROGENUL)

Catalizatorul zeolitic	Temp., °C	Distribuţia produselor, % moli					Distribuţia izomerilor xilenici şi ai trimetilbenzenului, %					
							xileni			TBM		
		benzen	toluen	xileni	TMB	gaze + cocs	*o*	*m*	*p*	1,2,4	1,5,	1,2,3
$HNaY_5$	350	0,76	12,69	63,38	9,22	13,95	10,99	74,29	14,72	82,11	15,29	2,60
	400	1,53	18,56	52,64	8,47	18,80	17,70	57,43	24,87	79,47	13,69	6,84
	450	1,79	21,16	49,77	7,72	19,56	12,19	60,74	27,07	80,84	16,06	3,10
$HNaM_{24}$	350	0,51	14,32	65,46	6,48	13,23	15,96	61,93	22,11	64,18	20,52	15,30
	400	1,15	20,08	57,17	7,32	14,28	20,43	52,38	27,19	68,31	23,77	7,92
	450	1,92	23,55	40,76	8,98	24,79	20,21	51,40	28,39	73,18	20,37	6,45
HNaZSM-5	350	4,48	5,52	80,43	—	9,57	17,44	58,54	24,02	—	—	—
	400	5,76	13,89	72,24	—	8,11	18,12	55,28	26,60	—	—	—
	450	5,12	18,00	67,15	—	9,73	19,21	53,01	27,78	—	—	—

creşterea temperaturii favorizează formarea gazelor necondensabile şi a cocsului, ca o consecinţă a reacţiilor de dezalchilare şi de cracare. Pentru catalizatorul zeolitic de tip ZSM-5, cantitatea de gaze şi de cocs şi variaţia lor cu temperatura sînt cele mai mici, comportare datorată structurii de pori fini (5,5 Å) care nu sînt accesibili moleculelor cu masă moleculară mare şi cu structură ramificată [11].

În tabelul 4 sînt prezentate date cu privire la distribuţia produselor de izomerizare (*I*), respectiv *o*- şi *p*-xilen, şi de disproporţionare (*D*), respectiv toluen şi trimetilbenzeni, obţinute în cazul izomerizării *m*-xilenului. Conţinutul procentual al produselor de izomerizare şi de disproporţionare s-a raportat la produsul total obţinut. Se constată o acţiune preponderentă de disproporţionare a catalizatorilor zeolitici $HNaY_5$ şi $HNaM_{24}$, pentru care raportul $D/I > 1$ şi o acţiune total izomerizantă în cazul HNaZSM-5.

Tabelul 4

DISTRIBUŢIA PRODUSELOR DE IZOMERIZARE (*I*) ŞI DE DISPROPORŢIONARE (*D*) LA IZOMERIZAREA *m*-XILENULUI, ÎN FUNCŢIE DE TEMPERATURĂ ŞI CATALIZATOR (GAZ PURTĂTOR — HIDROGEN)

Catalizatorul zeolitic	Temperatura de lucru, °C	Izomerizare, %	Disproporţionare, %	Raport, *D/I*
$HNaY_5$	350	18,93	25,46	1,34
	400	27,58	33,28	1,20
	450	24,27	35,90	1,47
$HNaM_{24}$	350	28,71	23,97	0,83
	400	31,73	31,94	1,00
	450	26,32	43,25	1,64
HNaZSM-5	350	36,27	—	—
	400	37,83	—	—
	450	39,05	—	—

Grafic, variaţia capacităţii de izomerizare şi de disproporţionare în funcţie de temperatură, pentru catalizatorii zeolitici $HNaY_5$ şi $HNaM_{24}$, este prezentată în figura 1.

Distribuţia xilenilor în produsul izomerizat este diferită de cea înregistrată la izomerizarea *o*-xilenului [9]. Conţinutul procentual al izomerilor xilenici în izomerizatul rezultat din *m*-xilen se situează în ordinea:

$$m\text{-xilen} > p\text{-xilen} > o\text{-xilen}$$

indiferent de temperatura de lucru.

În izomerizat, raportul *p*-xilen/*o*-xilen variază cu natura catalizatorului şi cu temperatura în limitele: 1,33—2,21 pentru $HNaY_5$, 1,38—1,40 pentru $HNaM_{24}$ şi 1,37—1,44 pentru HNaZSM-5.

Cu creşterea temperaturii de la 350 la 450°C, conţinutul procentual al *p*-xilenului din izomerizat creşte. Creşterea cea mai semnificativă se înregistrează pe $HNaY_5$, pentru care, la 450°C, raportul *p*-xilen/*o*-xilen = 2,21. În toate cazurile, conţinutul izomerizatului în *p*-xilen este mai mare decît cel corespunzător la echilibru [12, 13].

În ceea ce priveşte distribuţia trimetilbenzenilor, se constată aceeaşi comportare ca şi la izomerizarea *o*-xilenului. Cel mai mult se formează izomerul 1,2,4-TMB şi cel mai puţin 1,2,3-TMB.

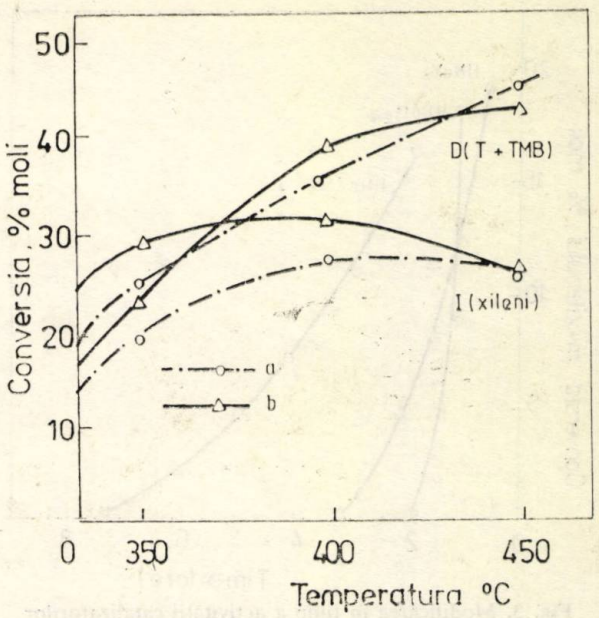


Fig. 1. Variaţia capacităţii de izomerizare (*I*) şi de disproporţionare (*D*) a catalizatorilor zeolitici în funcţie de temperatură, în reacţia de izomerizare a *m*-xilenului: *a* — $HNaY_5$; *b* — $HNaM_{24}$.

2. Selectivitatea catalizatorilor zeolitici

Deoarece la izomerizarea *m*-xilenului interesează în mod deosebit formarea izomerilor orto şi para, selectivitatea catalizatorilor zeolitici s-a evidenţiat după cantitatea acestor izomeri. În figura 2 este reprezentată variaţia selectivităţii (*S*), specifică celor trei catalizatori zeolitici, în funcţie de temperatură. Selectivitatea catalizatorului $HNaY_5$ pentru *p*-xilen creşte cu creşterea temperaturii, în timp ce pentru ceilalţi doi catalizatori zeolitici, influenţa este nesemnificativă.

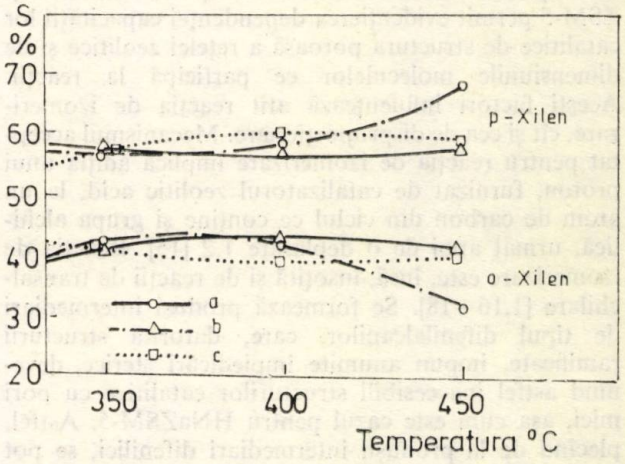


Fig. 2. Variaţia selectivităţii (*S*) catalizatorilor zeolitici pentru *o*- şi *p*-xilen, în funcţie de temperatură: *a*—$HNaY_5$; *b*—$HNaM_{24}$; *c*—HNaZSM-5.

3. Dezactivarea catalizatorilor zeolitici

Reacţia de izomerizare a *m*-xilenului este însoţită şi de formarea cocsului, care duce la dezactivarea catalizatorilor. Cercetări anterioare [11, 14] au arătat că dezactivarea este mult mai rapidă la izomerizarea în fază gazoasă decît în fază lichidă, sub presiune. Există părerea că faza lichidă ar putea juca rolul de solvent al produselor depuse pe suprafaţa catalizatorului [5].

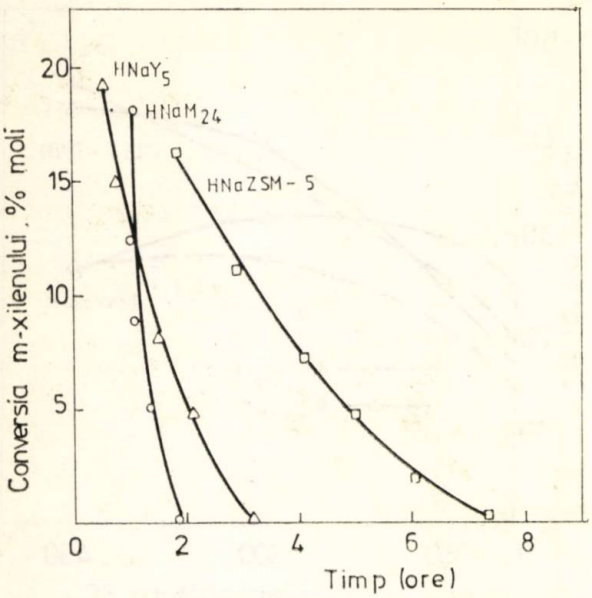
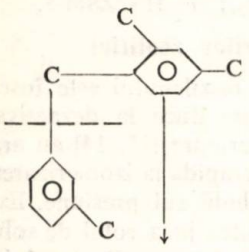


Fig. 3. Modificarea în timp a activităţii catalizatorilor zeolitici în reacţia de izomerizare a *m*-xilenului, la 350°C.

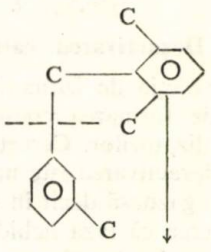
Dezactivarea catalizatorilor zeolitici în reacţia de izomerizare a *m*-xilenului a fost studiată la 350°C, timp de 1—7 ore, rezultatele fiind prezentate grafic în figura 3. În timp ce catalizatorul $HNaM_{24}$ îşi pierde activitatea catalitică după circa 2 ore, catalizatorul HNaZSM-5 se dezactivează după 7 ore. Conversia *m*-xilenului scade mai puternic pe $HNaM_{24}$ şi $HNaY_5$, faţă de HNaZSM-5, iar cantitatea de cocs este minimă pe HNaZSM-5 (tabelul 3).

III. INTERPRETAREA REZULTATELOR

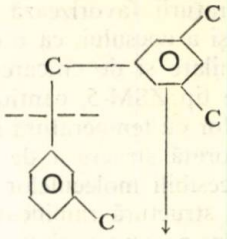
Rezultatele cantitative privind izomerizarea *m*-xilenului pe catalizatori zeolitici de tip Y, mordenit şi ZSM-5 permit evidenţierea dependenţei capacităţii lor catalitice de structura poroasă a reţelei zeolitice şi de dimensiunile moleculelor ce participă la reacţii. Aceşti factori influenţează atît reacţia de izomerizare, cît şi cea de disproporţionare. Mecanismul acceptat pentru reacţia de izomerizare implică adiţia unui proton, furnizat de catalizatorul zeolitic acid, la un atom de carbon din ciclul ce conţine şi grupa alchilică, urmat apoi de o deplasare 1,2 [15]. Reacţia de izomerizare este, însă, însoţită şi de reacţii de transalchilare [1,16—18]. Se formează produşi intermediari de tipul difenilalcanilor, care, datorită structurii ramificate, impun anumite împiedicări sterice, devenind astfel inaccesibili structurilor catalitice cu pori mici, aşa cum este cazul pentru HNaZSM-5. Astfel, plecînd de la produşii intermediari difenilici, se pot forma toţi cei trei izomeri trisubstituiţi ai benzenului conform schemei:



1,2,4-TMB + toluen



1,2,3-TMB + toluen



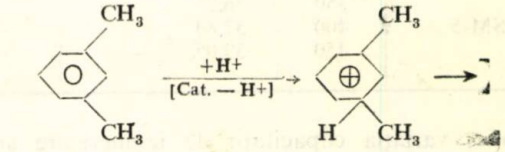
1,3,5-TMB + toluen

Proporţia celor trei izomeri variază pentru catalizatorii $HNaY_5$ şi $HNaM_{24}$, indiferent de temperatură în seria:

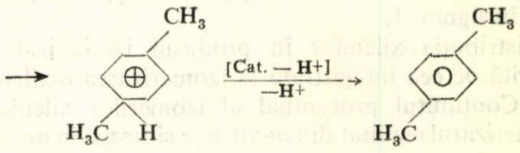
$$1,2,4\text{-TMB} > 1,3,5\text{-TMB} > 1,2,3\text{-TMB}$$

Structura porilor, dimensiunile moleculelor reactante, ca şi diferenţa în ceea ce priveşte potenţialul de adsorbţie determină posibilităţile de acces şi de reacţie ale reactanţilor [9]. Aceşti factori conduc la o anumită distribuţie a produselor de izomerizare şi de disproporţionare în izomerizatul rezultat din *m*-xilen. În timp ce catalizatorii zeolitici de tip Y şi mordenit (cu pori de 8—9 Å, respectiv 6—7 Å şi cavităţi mari) manifestă o mare capacitate de disproporţionare, cel de tip ZSM-5 (cu pori de 5,1—5,7 Å şi structură de canale) prezintă numai activitate izomerizantă.

La izomerizarea *m*-xilenului, selectivitatea pentru *p*-xilen este mai mare decît pentru *o*-xilen, în timp ce la izomerizarea *o*-xilenului, selectivitatea este mai mare pentru *m*-xilen. Izomerizarea *m*-xilenului se poate reprezenta prin schema:



m-xilen



p-xilen

În desfăşurarea reacţiei se au în vedere numai constrîngeri sterice legate de accesul reactantului la centrii activi, precum şi desorbţia produsului format în cavităţi prin pori.

IV. CONCLUZII

Studiul izomerizării *m*-xilenului pe catalizatorii zeolitici de tip Y, mordenit şi ZSM-5, în formă parţial decationizată, evidenţiază capacitatea lor catalitică ridicată, gradul de conversie maxim atins fiind de 81,14% pentru $HNaM_{24}$, la 450°C. Conversia metaxilenului, în curent de hidrogen, cît şi în curent de azot, creşte cu creşterea temperaturii, situîndu-se în ordinea:

$$HNaM_{24} > HNaY_5 > HNaZSM\text{-}5$$

Pe lîngă produşii de izomerizare se formează şi produşi de disproporţionare, gaze şi cocs. Raportul *D/I* este mai mare decît unitatea în cazul catalizatorului $HNaY_5$, mai mic, în cazul catalizatorului $HNaM_{24}$ şi este nul, în cazul catalizatorului HNaZSM-5. Această distribuţie este în concordanţă cu structura poroasă de cavităţi şi canale a catalizatorilor zeolitici şi cu dimensiunile moleculelor reactante şi ale intermediarilor. În cazul catalizatorului HNaZSM-5 are loc numai reacţia de izomerizare, iar formarea cocsului şi a gazelor este mult redusă.

Selectivitatea catalizatorilor zeolitici în reacţia de izomerizare a *m*-xilenului variază puţin cu temperatura, dar este dependentă de natura zeolitului. Se formează mai mult *p*-xilen decît *o*-xilen, probabil, din motive sterice de migrare a grupei metilice în cadrul aceluiaşi ciclu.

Structura reţelei zeolitice şi raportul molar SiO_2/Al_2O_3 condiţionează durata de utilizare pînă la dezactivarea totală.

Bibliografie

1. LANEWALA, M. A. şi BOLTON, A. P., J. Org. Chem., **34**, nr. 10, 1969, p. 3 107.
2. POLITZER, E. L. şi DONALDSON, G. R., ACS, Div. Petrol. Chem., Prepr., **15**, nr. 3, 1970, B. 42—B.52; 160th National Meeting Chicago, 111., sept., 1980.
3. RAŞEEV, S. şi OLTEANU, B., Rev. Chim., (Bucureşti), **28**, nr. 2, 1977, p. 111 şi **28**, nr. 4, 1977, p. 319.
4. OLTEANU, B., ZÂRNĂ, I., Rev. Chim. (Bucureşti), **32**, nr. 8, 1981, p. 760.
5. WISE, J. J. Brevet S.U.A., nr. 3377 400, 1968; C.A. 69, 1968m, P43597s.
6. GRANDIO, P., SCHNEIDER, F. H., SCHWARTZ, A. B. şi WISE J. J., Oil Gaz J., **69** (48), 1971, p. 62.
7. POP, Gr., MUSCĂ, G., POP, Ec, TOMI, P. şi IVĂNUŞ, Gh., Rev. Chim. (Bucureşti), 33, nr. 1, 1982, p. 11.
8. KAYED YOUSEF, OPREA, S. şi DUMITRIU, E., Lucrările simpozionului „Zeoliţii în tehnologia modernă" Iaşi, 1983, p. 240.
9. BÎLBĂ, N., KIM GEN WEN, ABABI, V. şi NAUM, N., Rev. Chim. (Bucureşti), 37, nr. 10, 1986, p. 850.
10. NAUM, N., Teză de doctorat, Inst. Politehnic, Iaşi, 1980.
11. GNEP NGI SUOR, TEJADA, I. şi GUISNET, M., Bull. Soc. Chim. de France, 1—5, 1982.
12. BOLTON, A. P., LANEWALA, M. A. şi PICKERT, P. E., J. Org. Chem., 33, 1968, p. 1 513.
13. NAUM, N., ABABI, V., VITAN, Fl., BÎLBĂ, N. şi KIM GEN WEN, Lucrările simpozionului „Zeoliţii în tehnologia modernă", Iaşi, 1983, p. 233.
14. BOLTON, A. P., „Zeolite Chemistry and Catalysis", Ed. J. A. Rabo, ACS, Monograph 171, Washington, D. C., 1976, p. 752.
15. CSICSERY, S. M., J. Org. Chem., **34**, 1969, p. 3 338.
16. ALLEN, R. H., YATS, L.D. şi ERLEY, D. S., J. Am. Chem. Soc., **82**, 1960, p. 4 523 şi p. 4 856.
17. UNSEREN, E. şi WOLF, A. P., J. Org. Chem. **27**, 1962, p. 1 509.
18. CSICSERY, S. M. „Zeolite Chemistry and Catalysis" Ed. J. A. Rabo, ACS Monograph 171, Washington, D. C., 1976, p. 680.

Intrat în redacţie: 8.II.1986

recenzii

Z. SLANINA. Contemporary Theory of Chemical Isomerism. — **Teoria contemporană a izomeriei chimice.** D. Reidel Pulb. Co, Dordrecht, Holland 1986, 254 pag.

Cartea este publicată în seria intitulată „Înţelegerea reactivităţii chimice" şi constituie o sinteză a metodelor teoretice folosite în studiul izomeriei chimice şi a principalelor rezultate obţinute cu acestea. Lucrarea este organizată în 6 capitole un rezumat şi un post scriptum. O bibliografie bogată, circa 1 500 referinţe, însoţeşte materialul, dar după cum menţionează autorul în prefaţă „aceasta nu este nici completă, nici nu include toate lucrările importante". Prin aceasta, se subliniază importanţa domeniului şi largul interes acordat cercetării fenomenului de izomerie.

În introducere, autorul prezintă punctul de vedere conform căruia este concepută monografia. Acesta este chimia teoretică, ce (folosind metodele chimiei cuantice) permite obţinerea de date numerice pentru testarea modelelor matematice ataşate fenomenelor experimental observate. Dezvoltarea rapidă a chimiei cuantice „numerice" are, desigur, la bază progresul extraordinar al tehnologiei calculatoarelor. În plus, chimia teoretică contemporană prezintă o nouă caracteristică, şi anume, utilizarea matematicii ca o teorie a structurilor logice aplicată la problemele chimice, ceea ce conduce la un nou domeniu, cel al chimiei algebrice sau matematice. Izomeria este un bun exemplu de fenomen chimic, care a fost elucidat prin combinarea metodelor chimiei cuantice şi chimiei algebrice.

Capitolul al 2-lea intitulat „Concepte de bază în izomeria chimică" introduce definiţia şi semnificaţia chimică a conceptului de izomerie, clasificarea acestor fenomene şi relaţia cu stereochimia. În capitolul al 3-lea „Descrierea chimică cuantică a izomeriei" se discută conceptul de bază a teoriei reactivităţii chimice — hipersuprafaţa de energie potenţială. Aspecte ca structură moleculară, energie moleculară sînt corelate cu proprietăţi ale hipersuprafeţei de energie potenţială ca puncte staţionare şi curbe de energie potenţială. De asemenea, se prezintă metodele de calcul ale hipersuprafeţei de energie potenţială cu accent pe aproximaţiile implicate în acestea. În termenii conceptului de hipersuprafaţă de energie potenţială, izomerismul este interpretat ca apariţie a mai multor minime locale pe o hipersuprafaţă (sau un set de astfel de suprafeţe) corespunzînd unor diferite stări electronice.

Capitolul al 4-lea „Mecanica cuantică şi izomeria" este consacrat criticii şi generalizării conceptului de structură moleculară, care este considerat în sensul clasic ca fiind în contradicţie cu cerinţele mecanicii cuantice. Într-adevăr, în sensul uzual acceptat de stuctură moleculară, poziţia, impulsul şi valorile energiei sînt simultan specificate, ceea ce este contrar principiului de incertitudine.

Capitolul al 5-lea denumit „Aspecte algebrice ale isomeriei" prezintă posibilităţile de utilizare a algebrei superioare (concret, teoria mulţimilor, teoria grupurilor, teoria grupurilor şi teoria informaţiei) pentru clasificarea şi caracterizarea izomerilor. Cu tot caracterul lor abstract, aceste metode algebrice permit „raţionalizarea şi sistematizarea relaţiilor între izomeri". Între rezultatele importante se discută generalizarea algebrică a conceptului de izomerism, conducerea asistată de calculator a sintezelor, enumerarea structurilor izomere, reducerea topologică şi caracterizarea hipersuprafeţelor şi proprietăţile de simetrie ale punctelor staţionare.

Ultimul capitol, intitulat „Izomeria şi teoria reactivităţii chimice" prezintă calculul caracteristicilor de echilibru şi de viteză a proceselor (de exemplu, calcule de chimie cuantică a constantelor de echilibru şi de viteză), echilibre cu izomeria componenţilor (de exemplu, studiul cuantic al echilibrului chimic cu izomeri), procese cinetice cu izomerism paralel al complexului activat, procese cinetice cu izomerism succesiv al complexului activat şi izomerismul clusterelor multiparticule.

Numai din simpla enumerare a problemelor se poate reţine utilitatea volumului pentru toţi cei interesaţi din problemele teoretice actuale ale chimiei. Este de menţionat că monografia se referă la numeroase lucrări originale ale autorului Z. Slanina, un cercetător activ în domeniul teoriei reactivităţii izomerilor. Bibliografia conţine, de asemenea, referinţe la o serie din lucrările profesorului A. T. Balaban şi colaboratorilor săi.

În concluzie, monografia constituie o reuşită prezentare a unora din problemele moderne de cercetare a chimiei teoretice şi aplicate fiind recomandată unui cerc larg de specialişti. Desigur, pentru studiu este necesară o cunoaştere temeinică a bazelor chimiei fizice şi chimiei cuantice moderne. Volumul poate fi consultat şi de studenţi şi cercetători tineri care vor fi astfel introduşi într-un domeniu avansat al chimiei contemporane.

Cartea oferă cititorilor un nou prilej de cunoaştere a standardului înalt şi a dinamismului atins pe plan internaţional de cercetările în domeniul chimiei.

D. GEANĂ

IULIANA VARTIRES
VERONICA POPESCU
NICOLAE SPĂTARU

Studiul interfețelor celulei fotoelectrochimice cu anod de TiO_2, în vederea îmbunătățirii parametrilor de funcționare

C Z. 621.3.035.2:661.882.2

Se prezintă realizarea unei celule de fotoelectroliză cu anod de TiO_2. S-a studiat modul în care condițiile de funcționare depind de interfața electrod/electrolit. Interfața s-a caracterizat prin potențialul de electrod, potențialul de bandă plată și poziția nivelelor redox din electrolit. Condițiile optime la interfață s-au obținut, prin aplicarea unei tensiuni exterioare sau prin alegerea convenabilă a electroliților. S-au studiat parametrii fotovoltaici ai celulei și parametrii de stocare a energiei.

The manufacturing of a photoelectrolysis cell with TiO_2 anode is presented. The functioning conditions which depend on the electrode/electrolyte interference were studied. The interface was characterized by the electrode potential, the flat band potential and by the redox level in the electrolyte. Optimal interface conditions were obtained by applying an exterior stress or by the convenient choice of the electrolytes. The cell photovoltaic parameters and the power storage parameters have been studied.

В работе описывается разработка ячейки для фотоэлектролиза с анодом из TiO_2. Была изучена зависимость условий работы от поверхности раздела электрод/электролит. Поверхность раздела была охарактеризована с помощью электродного потенциала, потенциала плоской полосы и позиции редокс уровней электролита. Оптимальные условия у поверхности раздела достигались приложением внешнего напряжения или подбором электролитов. Были изучены фотогальванические параметры ячейки и параметры накопления энергии.

Celulele fotoelectrochimice constituie o variantă a celulelor fotoelectrice, cu cîteva caracteristici specifice. În principiu, există un număr foarte mare de sisteme semiconductor/electrolit, relativ ușor de realizat, ceea ce a determinat extinderea cercetărilor la o varietate mare de celule descrise în literatură [1]. Aceste dispozitive prezintă performanțe electrice inferioare celulelor fotovoltaice, fiind totodată relativ greoaie, datorită electrolitului pe care îl conțin. Principalul avantaj al celulelor fotoelectrochimice rămîne posibilitatea stocării hidrogenului, care, fiind o substanță cu căldură de combustie relativ mare (68 kcal/mol), constituie o sursă de energie importantă.

În acest sens, celulele de fotoelectroliză reprezintă o variantă superioară de celulă fotoelectrochimică, asigurînd o exploatare rațională a celulelor de acest tip. Realizarea lor necesită, însă, o serie de precauții, care să asigure ca trecerea curentului prin celulă să fie însoțită de electroliza apei, și, deci, de degajarea de H_2 la catod și de O_2 la anod.

Dr. ing. IULIANA VARTIRES, fiz. VERONICA POPESCU și chim. NICOLAE SPĂTARU, ICECHIM — București. Centrul de Chimie-Fizică

Structura celulei fotoelectrochimice

O celulă fotoelectrochimică este, în general, formată din fotoanodul de semiconductor, un catod metalic și un electrolit apos. Elementul principal îl constituie interfața semiconductor/electrolit, unde se generează și se dirijează purtătorii de sarcină, la cei doi electrozi avînd loc reacțiile de descărcare a ionilor din soluție.

Sistemul anod semiconductor/electrolit se alege astfel încît pe cît posibil să fie termodinamic stabil, adică să nu se descompună la polarizarea anodică sub iluminare. Stabilitatea este determinată de valoarea potențialului de descompunere, care trebuie să fie mai pozitiv decît potențialul de descărcare a speciilor redox din soluție.

TiO_2 constituie un asemenea material stabil. Inconvenientul acestui fotoanod este banda interzisă mare ($\sim$ 3 eV), ceea ce duce la fotocurenți relativ mici, datorită utilizării radiațiilor numai din domeniul ultraviolet [1]. Cum însă electrozii de TiO_2 pot fi realizați și prin oxidarea foliei de titan, se pot obține fotoanozi de suprafață mare ($\sim$ dm^2), ceea ce mărește simțitor fotocurentul. În aceste condiții, celulele de fotoelectroliză cu fotoanod de TiO_2 au rămas în atenția cercetătorilor [2, 3].

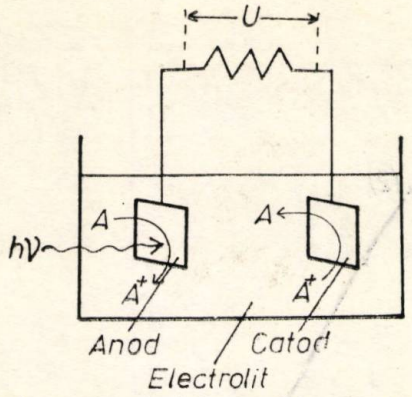


Fig. 1. Schema de principiu a celulei fotoelectrochimice.

Alegerea electrolitului se face astfel încît sistemul rezultat să favorizeze energetic reacţiile de descărcare a ionilor H^+ şi OH^- la cei doi electrozi. Construind diagrama energetică a celulei de fotoelectroliză, se studiază poziţia nivelurilor redox OH^-/O_2 şi H^+/H_2 în raport cu nivelul Fermi al electrozilor. Condiţia funcţionării corecte a celulei este ca poziţia nivelului redox OH^-/O_2 să fie mai negativă decît marginea benzii de valenţă a semiconductorului, iar H^+/H_2 să fie mai pozitiv decît nivelul Fermi în catod (ţinînd seamă şi de faptul că, la iluminare, odată cu deplasarea nivelului Fermi din semiconductor spre valori negative, se deplasează şi nivelul Fermi din catod, cei doi electrozi fiind legaţi printr-o rezistenţă).

În acest scop s-a construit diagrama energetică a sistemului, cu ajutorul relaţiilor care exprimă potenţialul de echilibru în funcţie de concentraţiile speciilor din electrolit,

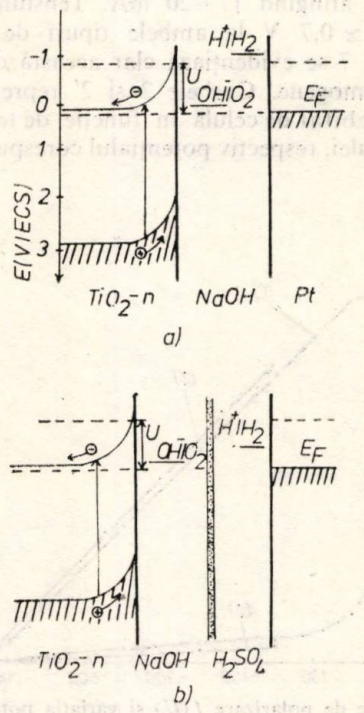


Fig. 2. Diagrama energetică a celulei de fotoelectroliză cu anod de TiO_2-*n*:
a — electrolit omogen; *b* — electrolit diferenţiat.

$$E_{H^+/H_2} = E^\circ_{H^+/H_2} + 2{,}303(RT/2F)\ \lg\ (a^2_{H^+}/p_{H_2}) \quad (1)$$

care devine:

$$E_{H^+/H_2}(mV) = 59{,}2\ \lg\ a_{H^+} \quad (2)$$

şi:

$$E_{OH^-/O_2} = E^\circ_{OH^-/O_2} + 2{,}303(RT/4F)\ \lg\ (p_{O_2}/a^4_{OH^-}) \quad (3)$$

care devine:

$$E_{OH^-/O_2}(mV) = 401 - 59{,}2\ \lg\ a_{OH^-} \quad (4)$$

iar curbura benzilor de energie s-a determinat experimental din măsurătorile de capacitate diferenţială, în cunoscuta reprezentare Mott-Schottky [4]. Pentru potenţialul de bandă plată a rezultat $V_{fb} = 0{,}95$ mV, la pH = 13. Electrolitul cu pH mare, determinînd o curbură mai accentuată a benzilor de energie, asigură o valoare mare pentru tensiunea de ieşire *U*.

Se observă în figura 2 *a* că poziţia nivelului OH^-/O_2 faţă de anod favorizează formarea oxigenului, pe cînd nivelul H^+/H_2, fiind prea negativ, nu poate primi electronii furnizaţi de catod şi reacţia de formare a hidrogenului nu este favorizată energetic.

Această situaţie poate fi remediată pe mai multe căi:

— prin aplicarea unei tensiuni exterioare pe celulă care deplasează convenabil poziţia nivelului Fermi al catodului faţă de nivelul redox H^+/H_2;

— prin introducerea unui catolit acid care deplasează convenabil nivelul redox H^+/H_2 faţă de nivelul Fermi al catodului metalic (fig. 2 *b*).

O asemenea celulă cu electrolit diferenţiat prezintă performanţe superioare, deoarece nu necesită aplicarea unei tensiuni exterioare pentru a furniza fotocurentul, respectiv hidrogenul dorit.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

S-a elaborat o celulă de lucru formată dintr-un fotoanod de TiO_2 de tip „n", de suprafaţă 120 cm², catod de platină, anolit NaOH 1M, catolit fie NaOH 1M, fie H_2SO_4 0,5M.

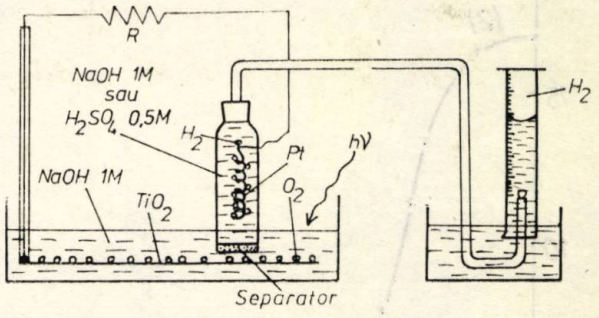


Fig. 3. Celula de lucru.

Celula este formată dintr-un compartiment anodic deschis, pentru a putea fi iluminată în mod direct întreaga suprafaţă a anodului, şi un compartiment catodic care este legat etanş de un dispozitiv de măsurare a volumului de hidrogen degajat.

Sursele de lumină utilizate au fost o lampă U/V de 280 W şi soarele. Puterea radiaţiilor la care a fost expusă celula s-a măsurat cu un radiometru integral tip LM 2 Zeiss.

Curbele de polarizare au fost trasate cu ajutorul unui potenţiostat Tacussel PRT 20 2X, prevăzut cu un voltmetru digital pentru măsurarea potenţialului de electrod în raport cu electrodul de calomel saturat.

REZULTATE ŞI DISCUŢII

În figura 4 sînt prezentate curbele de polarizare potenţiostatice trasate în întuneric şi la iluminare. Se observă că fotocurentul ($\Delta I \simeq 130$ mA) este pronunţat. De asemenea este pronunţat efectul luminii asupra potenţialului staţionar ($\Delta E_{st} \simeq \simeq 560$ mV).

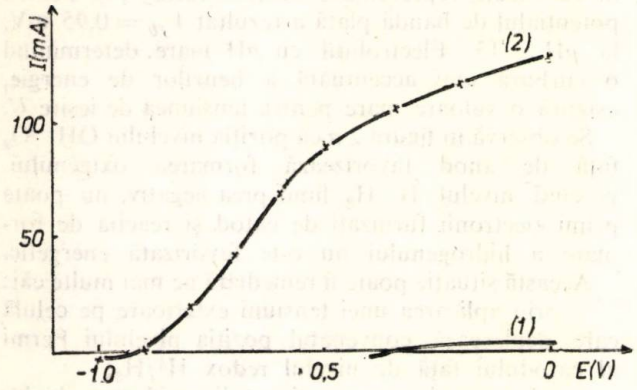


Fig. 4. Curbe de polarizare potenţiostatice;
1 — întuneric; *2* — iluminare în UV.

Această comportare este o măsură a calităţii foto-anodului şi confirmă, totodată, alegerea soluţiei de NaOH 1M drept anolit pentru celulă.

În figurile 5 şi 6 este reprezentat curentul debitat de celulă pe o rezistenţă exterioară, respectiv funcţie de tensiunea de ieşire pentru celula omogenă cu catolit de NaOH 1 M, cît şi pentru celula cu electrolit diferenţiat avînd drept catolit H_2SO_4 0,5M.

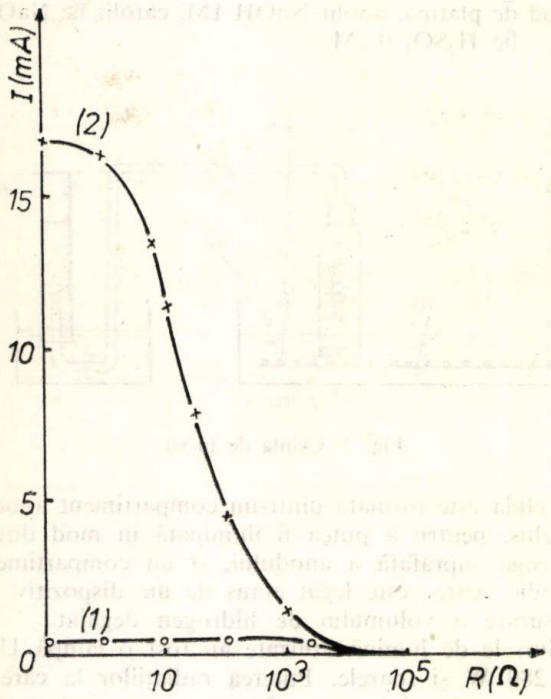


Fig. 5. Curentul *I* debitat de celulă pe rezistenţa exterioară *R*:
1 — celula omogenă; *2* — celula cu electrolit diferenţiat.

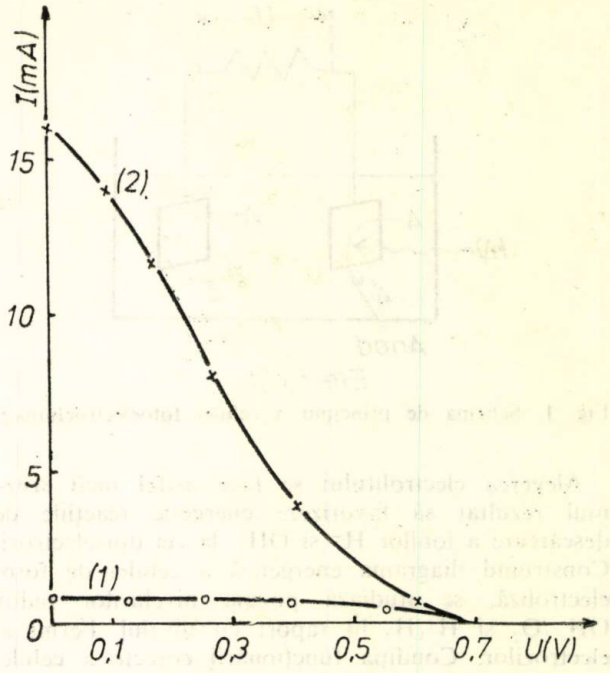


Fig. 6. Curentul *I* debitat de celulă în funcţie de tensiunea pe celulă *U*:
1 — celula omogenă; *2* — celula cu electrolit diferenţiat.

Se observă că, aşa cum s-a prevăzut din diagramele energetice, curentul debitat de celula cu electrolit omogen este limitat la o valoare relativ mică ($\simeq 0,5$ mA); curentul creşte pînă la rezistenţa $R \simeq 10^3\ \Omega$, ceea ce corespunde la o tensiune pe celulă de $\simeq 0,5$ V. Sub această valoare curentul nu mai creşte, datorită poziţiei neconvenabile a nivelului H^+/H_2 faţă de catod.

Celula cu electrolit diferenţiat nu prezintă nici o limitare de această natură, curentul de scurtcircuit $I_{sc}\,(U = 0)$ atingînd 17—20 mA. Tensiunea de gol $U_0\,(I = 0) \simeq 0,7$ V la ambele tipuri de celule.

În figura 7 se evidenţiază clar această comportare a celulei omogene. Curbele 2 şi 2′ reprezintă fotocurentul debitat de celulă în funcţie de tensiunea de ieşire a celulei, respectiv potenţialul corespunzător al catodului.

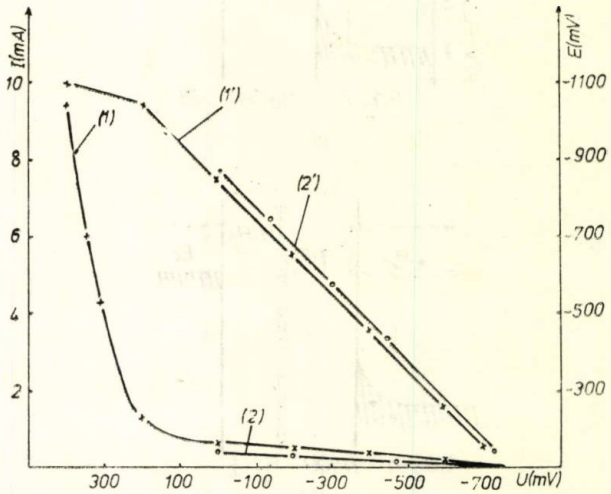


Fig. 7. Curbe de polarizare $I\,(U)$ şi variaţia potenţialului la catod $E_{Pt}\,(U)$ la celula omogenă:
1 — curba *I* (*U*), cu tensiunea *U* impusă din exterior; *2* — curba *I* (*U*) trasată prin variaţia rezistenţei exterioare; *1'* — *E* (*U*) corespunzător curbei *1*; *2'* — *E* (*U*) corespunzător curbei *2*.

Se observă că la tensiunea $u = 0$ V potențialul catodului este -870 mV, deci nu atinge nivelul redox H^+/H_2 de aproximativ -1 V.

Curbele 1 și 1′ reprezintă fotocurentul, respectiv potențialul catodic la o tensiune impusă din exterior prin potențiostat.

Se observă că pînă la tensiunea de 0 V curbele corespund cu cele obținute pe rezistențe exterioare.

Impunînd în continuare o tensiune suplimentară, potențialul scade spre valori negative, iar curentul corespunzător crește. La o tensiune suplimentară de 150 mV potențialul catodului atinge -1 V, curentul fiind $\simeq 9$ mA.

Figura 8 ilustrează comportarea celulei cu electrolit diferențiat debitînd curent pe diverse rezistențe exterioare.

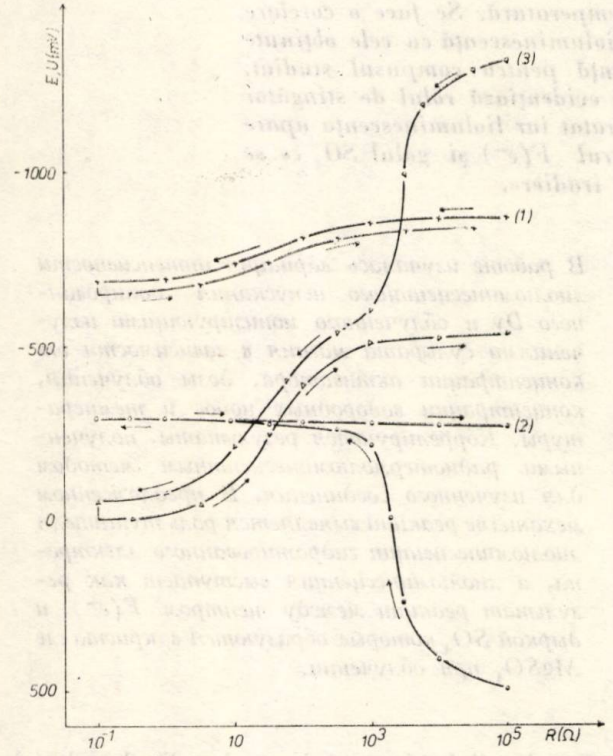


Fig. 8. Potențialele de electrod E_{Pt}, E_{TiO_2} și tensiunea pe celulă U la diverse rezistențe exterioare R pentru celula cu electrolit diferențiat:
1) E_{Pt} (R) *2)* E_{TiO_2} (R) *3)* U (R)

Potențialul anodic variază puțin și nu prezintă fenomen de histereză. Potențialul catodic, în schimb, pornind de la $+500$ mV la $I = 0$ atinge -300 mV, unde rămîne în continuare independent de sarcina exterioară, respectiv de valoarea curentului debitat. Această comportare arată că formîndu-se hidrogen gazos, electrodul de platină se comportă ca un electrod de hidrogen, potențialul său fiind conform cu diagrama energetică $\simeq -300$ mV. Tensiunea pe celulă prezintă, desigur, același histerezis ca și potențialul catodic.

În figura 9 este prezentată puterea debitată de celulă. Se observă că, pe lîngă puterea electrică, celula de fotoelectroliză furnizează o însemnată putere de combustie, stocată în hidrogen.

Randamentul de conversie s-a calculat atît în condițiile iluminării UV, cît și la iluminare solară.

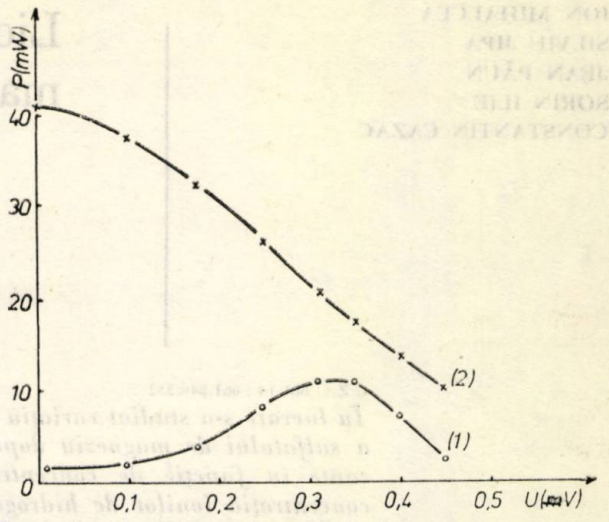


Fig. 9. Puterea debitată de celula de fotoelectroliză cu electrolit diferențiat:
1 — puterea electrică P_{E1}; *2* — puterea de combustie a hidrogenului produs de celulă P_H.

La iluminarea cu sursa UV puterea radiațiilor ce cad pe suprafața electrolitului fiind de $\simeq 30$ mW/cm^2, celula prezintă un randament $\eta = 1{,}17\%$, valoare ce se regăsește și în literatură [1].

În condițiile iluminării solare s-au făcut măsurători la diverse ore din zi și s-a raportat puterea de combustie a hidrogenului debitat de celulă la puterea radiațiilor din spectrul solar cu $\lambda < 400$ nm. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

RANDAMENTUL CELULEI LA ILUMINARE SOLARĂ

Ora	W ($\lambda < 400$ nm), mW	P_H, mW	η, %
10—11	4	0,13	3,25
11—12	6	0,18	3,00
12—13	6	0,16	2,66

Randamentul relativ mare arată că celula este de fapt sensibilă și la lungimile de undă $\lambda > 400$ nm.

CONCLUZII

Celula de fotoelectroliză cu fotoanod de TiO_2-*n* deși prezintă un randament de conversie relativ mic, este, datorită suprafeței mari a anodului, un dispozitiv cu parametri electrici comparabili cu aceia ai celulelor fotovoltaice (40 mW, 0,6 V). Funcționarea celulei poate fi controlată cunoscînd exact starea interfețelor caracterizate prin potențialele de electrod și poziția cuplurilor redox în soluție.

Bibliografie

1. RAJESHWAR, K., SINGH, P. și DUBOW, J., Electrochim. Acta, **23**, 1978, p. 1 117.
2. FUJISHIMA, A., și KOHAYAKAWA, K. J. Electrochem. Soc., **122**, 1975, p. 1 487.
3. MATSUMOTO, Y., SHIMIZU, T. și SATO, E., Electrochim. Acta, **27**, 1982, p. 419.
4. DE GRISE, R., GOMES, W. P., CARDON, F. și VENNIK, J., J. Electrochem. Soc., **122**, 1975, p. 711.

Intrat în redacție: 17.XI.1986

ION MIHALCEA
SILVIU JIPA
JEAN PĂUN
SORIN ILIE
CONSTANTIN CAZAC

Lioluminescența sulfatului de magneziu activat cu disprosiu

C.Z.: 661.14 : 661.846.532

În lucrare s-a studiat variația intensității emisiei de lioluminescență a sulfatului de magneziu dopat cu Dy și iradiat cu radiații ionizante în funcție de concentrația activatorului, doza de iradiere, concentrația ionilor de hidrogen și temperatură. Se face o corelare a rezultatelor obținute prin metoda de lioluminescență cu cele obținute prin metoda de radiotermoluminescență pentru compusul studiat. În mecanismul de reacție propus, se evidențiază rolul de stingător de lioluminescență al electronului hidratat iar lioluminescența apare ca rezultat al reacției dintre centrul $F(e^-)$ și golul SO_4^- ce se formează în cristalul de $MgSO_4$ prin iradiere.

The paper deals with the variation of the lyoluminescence emission of the maqnesium sulphate doped with Dy and irradiated with ionizing radiations. The lyoluminescence intensity depends on the activator concentration, irradiation dose, hydrogen ions concentration and temperature. The results obtained by the lyoluminescence method are correlated to those obtained by the radioluminescence method for the studied product. In the reaction mechanism presented in this paper, the hydrated electron proves to be a lyoluminescence quencher, the lyoluminescence being the result of the reaction between $F(e^-)$ and SO_4^- on the $MgSO_4$ crystal.

В работе изучалась вариация интенсивности лиолюминесцентного испускания допированного Dy и облученного ионизирующими излучениями сульфата магния в зависимости от концентрации активатора, дозы облучения, концентрации водородных ионов и температуры. Коррелируются результаты, полученными радиотермолюминесцентным методом для изученного соединения. В предложенном механизме реакции выявляется роль тушителя лиолюминесценции гидратированного электрона, а лиолюминесценция выступает как результат реакции между центром $F(e^-)$ и дыркой SO_4^- которые образуются в кристалле $MgSO_4$ при облучении.

La dizolvarea unor substanțe solide organice sau anorganice iradiate cu radiații ionizate, se observă o emisie de lumină ce poartă denumirea de lioluminescență (*LL*). Substanțele organice care prezintă acest fenomen sînt foarte numeroase și includ zaharurile, aminoacizii, aminozaharurile, glico- și nucleo-proteinele, acizii nucleici, derivații celulozici, polimerii etc. Dintre compușii anorganici care prezintă lioluminescență pot fi enumerați: halogenurile, sulfații și carbonații metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase etc.

Mecanismul apariției lioluminescenței în cazul celor două categorii de substanțe este complet diferit. Astfel, în timp ce la substanțele organice în emisia de lumină sînt implicați radicalii liberi, la compușii anorganici emisia de *LL* are loc ca urmare a reacțiilor dintre electronii eliberați din centrii *F* și golurile formate în solid prin iradiere [1—8].

Dr. chim. ION MIHALCEA și conf. dr. chim. JEAN PĂUN, Institutul Politehnic—București, Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. chim. SILVIU JIPA, dr. chim. SORIN ILIE și dr. ing. CONSTANTIN CAZAC, Institutul de Cercetări pentru Electrotehnică—București.

Tehnica lioluminescenței s-a dovedit deosebit de utilă în studiul reacțiilor radicalilor liberi [9, 10], al radiorezistenței unor compuși de interes biologic [11, 12], al dozimetriei radiațiilor ionizante [13—17], al structurii centrilor de colorare [8], al vitezei de dizolvare [18, 19] etc. Această lucrare prezintă mecanismul lioluminescenței compușilor anorganici activați (dopați).

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Pentru obținerea $MgSO_4$:Dy, s-a plecat de la un sulfat cu grad de puritate analitic (Reactivul), care a fost activat cu disprosiu și sinterizat. Activarea s-a făcut prin procedeul recristalizării din apă bidistilată. Pentru activare s-a folosit $DyCl_3$ obținută din Dy metalic, de puritate 99,8% (Merck). Sinterizarea s-a efectuat în creuzet de cuarț la temperatura de 900°C, timp de 8 h în aer. Iradierea probelor s-a făcut cu radiații γ de ^{137}Cs, utilizînd o instalație de tipul Gammator M-38-2 (1600 Ci).

Pentru măsurarea lioluminescenței s-a utilizat un aparat de construcție proprie, asemănător cu cel descris de A t a r i și E t t i n g e r [13]; dizolvarea probei iradiate s-a făcut în apă bidistilată într-o celulă de cuarț plasată deasupra unui tub fotomultiplicator de tipul FEU-19 M, întregul ansamblu fiind protejat de lumină într-o carcasă ermetică. Proba iradiată sub formă de pulbere (~ 40 mg) este introdusă în celula de măsurare a *LL* cu ajutorul unui dispozitiv special. Curentul anodic al tubului fotomultiplicator, ce apare prin dizolvarea probei, a fost amplificat și înregistrat cu un înregistrator X—Y de tip Orion NE-230.

Experiențe preliminare au arătat că viteza procesului de dizolvare a $MgSO_4$:Dy în apă depinde de viteza de agitare a solventului. Pentru a menține constantă influența acestui parametru, emisia de lioluminescență s-a înregistrat în condiții de agitare cu viteză constantă.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Un prim obiectiv al acestei lucrări l-a constituit determinarea dependenței intensității emisiei de lioluminescență de concentrația activatorului. Pentru aceasta, s-a studiat domeniul concentrației de Dy cuprins între $5 \cdot 10^{-4}$ și 10^{-1} moli%. Așa cum rezultă din figura 1, viteza de creștere a semnalului de *LL* al sulfatului de magneziu se micșorează odată cu creșterea concentrației de Dy, atingînd o valoare de saturație la concentrația de 0,03 moli%.

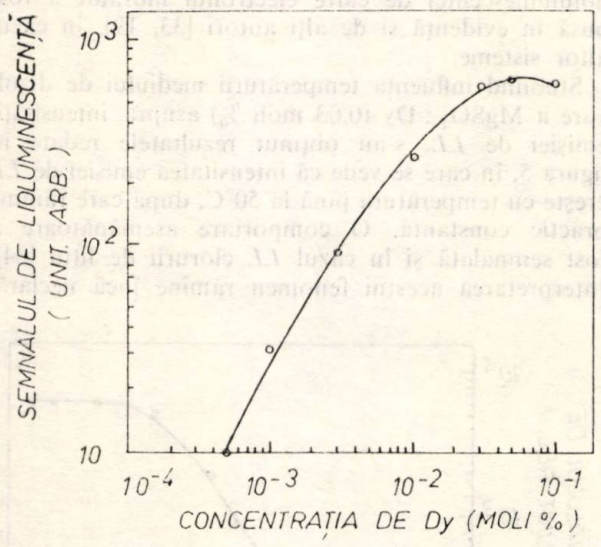


Fig. 1. Variația semnalului de lioluminescență a $MgSO_4$: Dy iradiat în funcție de concentrația activatorului.

Dependența semnalului de *LL* de doza de iradiere a $MgSO_4$:Dy (0,03 moli%) este prezentată în figura 2, în care se observă că, în intervalul de doze cuprins între 6 și 400 KRad, intensitatea de lioluminescență crește neliniar cu doza, după care se înregistrează o tendință de saturare.

Studiul intensității semnalului de *LL* la încălzirea izotermă timp de cîte 5 min a probelor de $MgSO_4$:Dy iradiate a dus la datele prezentate în figura 3. După prelucrarea acestor date după modelul propus de A r n i c a r și colab. [20], s-a obținut valoarea de

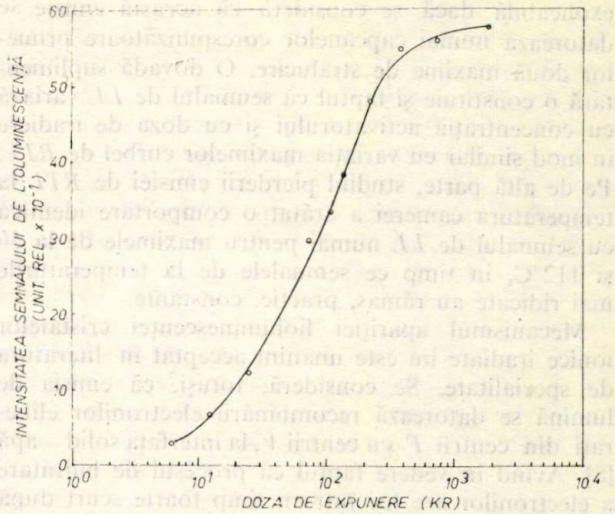


Fig. 2. Variația intensității semnalului de lioluminescență a $MgSO_4$: Dy (0,03 moli %) în funcție de doza de iradiere.

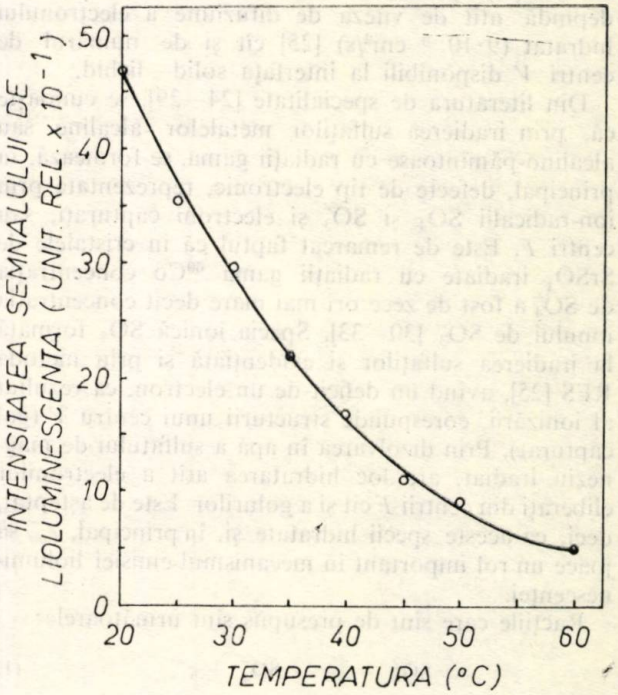


Fig. 3. Modificarea intensității emisiei de lioluminescență a $MgSO_4$: Dy (0,03 moli %) în funcție de temperatura de încălzire izotermă a probei. Timp de încălzire: 5 min.

0,53 eV pentru adîncimea capcanelor de electroni și de goluri implicate în apariția emisiei de lioluminescență a acestui compus. Existența acestor capcane superficiale explică pierderea mare a semnalului de *LL* a compusului la temperatura camerei și în absența luminii (după 200 min intensitatea semnalului de *LL* a scăzut la 20% din valoarea inițială).

Studiul radiotermoluminescenței (*RTL*) $MgSO_4$:Dy (0,03 mol) [21] a pus în evidență existența unei structuri complexe a nivelelor de capturare, maximele de strălucire fiind situate la 56°C (0,65 eV), 120°C (0,75 eV), 310°C (1,10 eV) și 405°C (1,48 eV). Depopularea rapidă a purtătorilor de sarcină din capcanele implicate în emisia de *LL* la temperatura camerei este

explicabilă dacă se consideră că această emisie se datorează numai capcanelor corespunzătoare primelor două maxime de strălucire. O dovadă suplimentară o constituie şi faptul că semnalul de *LL* variază cu concentraţia activatorului şi cu doza de iradiere în mod similar cu variaţia maximelor curbei de *RTL*. Pe de altă parte, studiul pierderii emisiei de *RTL* la temperatura camerei a arătat o comportare identică cu semnalul de *LL* numai pentru maximele de la 56 şi 112°C, în timp ce semnalele de la temperaturile mai ridicate au rămas, practic, constante.

Mecanismul apariţiei lioluminescenţei cristalelor ionice iradiate nu este unanim acceptat în literatura de specialitate. Se consideră, totuşi, că emisia de lumină se datorează recombinării electronilor eliberaţi din centrii *F* cu centrii *V*, la interfaţa solid—apă [8]. Avînd în vedere faptul că procesul de hidratare a electronilor are loc într-un timp foarte scurt după eliberarea electronului prin dizolvare ($\sim 10^{-9}$s) [22], s-a sugerat că electronul este hidratat înainte de a se recombina cu centrul *V*. Conform acestui mecanism de reacţie, emisia de lioluminescenţă ar trebui să depindă atît de viteza de difuziune a electronului hidratat ($9 \cdot 10^{-5}$ cm^2/s) [25] cît şi de numărul de centri *V* disponibili la interfaţa solid—lichid.

Din literatura de specialitate [24—29], se cunoaşte că, prin iradierea sulfaţilor metalelor alcaline sau alcalino-pămîntoase cu radiaţii gama, se formează, în principal, defecte de tip electronic, reprezentate prin ion-radicalii SO_4^- şi SO_3^- şi electroni capturaţi, sau centri *F*. Este de remarcat faptul că în cristalele de $SrSO_4$ iradiate cu radiaţii gama ^{60}Co concentraţia de SO_4^- a fost de zece ori mai mare decît concentraţia ionului de SO_3^- [30—33]. Specia ionică SO_4^- formată la iradierea sulfaţilor şi evidenţiată şi prin metoda RES [25], avînd un deficit de un electron, ca rezultat al ionizării, corespunde structurii unui centru *V* (gol capturat). Prin dizolvarea în apă a sulfatului de magneziu iradiat, are loc hidratarea atît a electronilor eliberaţi din centrii *F* cît şi a golurilor. Este de aşteptat, deci, ca aceste specii hidratate şi, în principal, e^-_{aq} să joace un rol important în mecanismul emisiei lioluminescenţei.

Racţiile care sînt de presupus sînt următoarele:

$$SO_4^{2-} \dashrightarrow SO_4^- + e^- \qquad (1)$$

$$e^- \xrightarrow{H_2O} e^-_{aq} \qquad (2)$$

$$e^-_{aq} + SO_4^- \longrightarrow (SO_4^{2-})^* \longrightarrow SO_4^{2-} + h\nu \qquad (3)$$

Studiul variaţiei intensităţii semnalului de lioluminescenţă în funcţie de concentraţia ionilor de hidrogen din soluţia în care se dizolvă cristalele iradiate de $MgSO_4$:Dy confirmă, într-adevăr, acest mecanism, însă numai la concentraţii mari ale acceptorului de electroni, cînd intensitatea semnalului scade cu creşterea concentraţiei ionilor H_3O^+. În figura 4, este prezentată variaţia semnalului de lioluminescenţă cu concentraţia ionilor de hidrogen: se vede că, la început, intensitatea semnalului de *LL* creşte cu concentraţia ionilor de hidrogen, atinge un maxim în jurul valorii $p\mathrm{H} = 1$, după care scade. Această variaţie poate fi explicată dacă se consideră şi reacţia:

$$F(e^-) + SO_4^- \longrightarrow (SO_4^{2-})^* \longrightarrow SO_4^{2-} + h\nu \qquad (4)$$

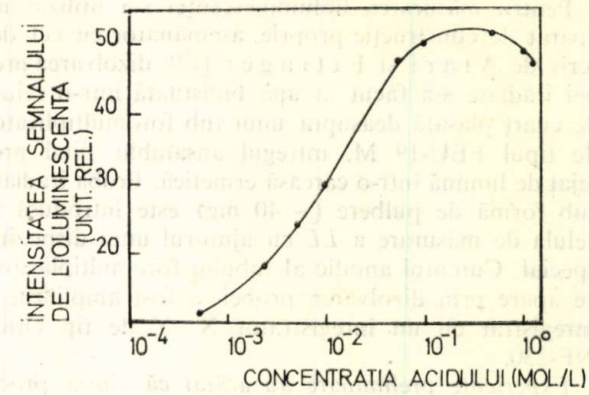


Fig. 4. Variaţia intensităţii emisiei de lioluminescenţă a $MgSO_4$: Dy (0,03 moli %) cu concentraţia acidului.

ce are loc în imediata apropiere a suprafeţei cristalului, înainte ca e^- să devină e^-_{aq}, reacţia (3) fiind neradiativă. În aceste condiţii, reacţia (3) şi (4) fiind concurente, mărirea concentraţiei de H_3O^+ are ca rezultat micşorarea vitezei reacţiei (3) şi, drept urmare, creşterea semnalului de *LL* dat de reacţia (4). La concentraţii mari ale ionilor H_3O^+, începe să joace un rol important reacţia heterogenă de captură a electronului nehidratat.

$$F(e^-) + H_3O^+ \longrightarrow H + H_2O \qquad (5)$$

iar intensitatea semnalului *LL* trebuie să scadă, ceea ce se şi constată experimental. Acţiunea de stingere a lioluminescenţei de către electronul hidratat a fost pusă în evidenţă şi de alţi autori [33, 19], în cazul altor sisteme.

Studiind influenţa temperaturii mediului de dizolvare a $MgSO_4$: Dy (0,03 moli %) asupra intensităţii emisiei de *LL*, s-au obţinut rezultatele redate în figura 5, în care se vede că intensitatea emisiei de *LL* creşte cu temperatura pînă la 50°C, după care rămîne practic constantă. O comportare asemănătoare a fost semnalată şi în cazul *LL* clorurii de litiu [34]. Interpretarea acestui fenomen rămîne încă neclară.

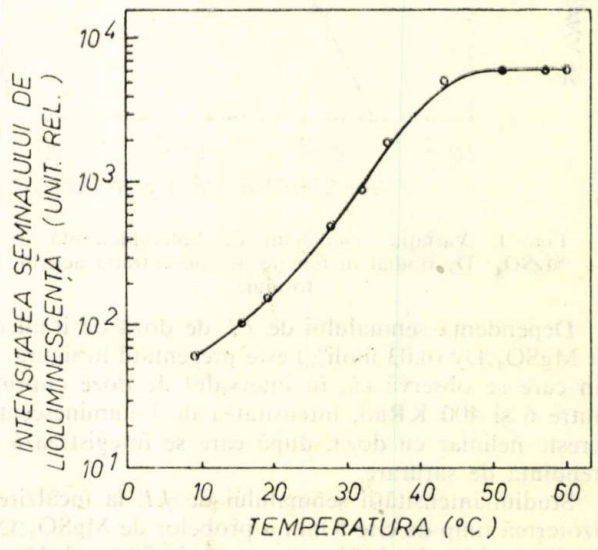


Fig. 5. Variaţia intensităţii semnalului de lioluminescenţă a $MgSO_4$: Dy (0,03 moli %) cu temperatura mediului de dizolvare.

Este posibil ca stimularea termică a emisiei de *LL* să se datoreze excitării termice a moleculelor de apă, după care să aibă loc un transfer al energiei de excitare electronilor hidratați care pot fi stingători de *LL*. În acest fel, viteza reacției (3) este micșorată și intensitatea emisiei de *LL* crește. Pe de altă parte, nu este exclus ca creșterea temperaturii să aibă drept rezultat o emisie suplimentară de termoluminescență. Energia globală de activare a procesului de stimulare termică a emisiei de *LL* a $MgSO_4$: Dy s-a găsit egală cu 25,3 kcal/mol. Această valoare duce la presupunerea că emisia de *LL* ce apare la dizolvarea în apă a sulfatului de magneziu activat cu disprosiu nu este un proces controlat de difuzie.

Bibliografie

1. LÖFROTH, G., Acta. Chem. Scand., 15, 1961, p. 463.
2. AHNSTRÖM, G., Acta. Chem. scand., 19, 1965, p. 300.
3. ARNIKAR, H. J., Damble, P. S. și CHAURE, B. D., J. Chem. Phys., 55, 1971, p. 3 668.
4. ATARI, N. A., ETTINGER, K. V. și FRAMLIN, J. H., Radiat. Eff., 17, 1973, p. 45.
5. GIKAS, G. X., Chem. Phys. Letters., 26, 1974, p. 292.
6. BAUGH, P. J., MAHJANI, M. G., ELLIS, S. C., și EVANS, D. R., Int. J. Radiat. Phys. Chem., 10, 1977, p. 21.
7. BAUGH, P. Y. și LAFLIN, P., Radiat. Phys. Chem., 16, 1980, p. 51.
8. ATARI, N. A., J. Luminescence., 21, 1980, p. 305 și 387.
9. BUCHAN, G. și ETTINGER, K. V., Raport Nr. LL 10, aug. 1975
10. KALKAR, C.D., DESHPANDE, A. M. și DOSHI, S. V., Radiochem. Radioanal. Lett., 57, 1983, p. 329.
11. ETTINGER, K. V. și ATARI, N. A. Proc. Int. Conf. Lumin. Dosim., 4th, Krakow, Polonia, 1974, p. 417.
12. THWAITES, D. J., BUCHAN, G., ETTINGER, K. V., MALLARD, J. R. și TAKAVAR, A., Int. J. Appl. Radiat. Isot., 27, 1976, p. 663.
13. ATARI, N. A. și ETTINGER, K. V., Nature (Lond.) nr. 247, 1974, p. 193.
14. PUITE, K. J. și CREBOLDER, D. L. J. M., Phys. Med. Biol. 22, 1977, p. 1 136.
15. DARICKOVA, A., KLUSON, J. și VACEK, K., Kernenergie, 23. 1980, p. 408.
16. PUITE, K. J., Nucl. Instr. Meth., nr. 175, 1980, p. 122.
17. BARLERR, D. T. și EDWARDS, A. A., Nucl. Instr. Meth. nr. 175, 1980, p. 126.
18. ARNIKAR, H. J., KALKAR, C. D. și SARDESAI, S. S., Ind. J. Chem. 14 A, 1976, p. 1 009.
19. AVOTINS, J., DZELME, J., BUGAENKO, L. T., TILIKS, J. și ERTS, D., Him. Vis. Energ., 15, 1981, p. 509.
20. ARNIKAR, H. J., DAMLE, P. S. și CHAURE, B. D., J. Phys. D. Appl. Phys., 5, 1972, p. 1 123.
21. JIPA, S., MIHALCEA, I., PĂUN, J., ILIE, S., CAZAC, C. Rev. Chim. (date nepublicate).
22. CZAPSKI, G. și SCHWARTZ, H. A., J. Phys. Chem., 66, 1962, p. 471.
23. * * * „Solvated Electrons", Am. Chem. Soc. Publ. Washington, D. C. 1965, p. 47.
24. WIGEN, P. E. și COWEN, J. A. J. Phys. Chem. Solids, 17, 1960, p. 26.
25. SPITSYN, V. I., GROMOV, V. V. și KARASEVA, L. G., Proceedings of the Academy of Sciences S.S.S.R., 159, 1964, p. 1 017.
26. HUANG, S. și JOHNSON, E. R., ASTM, Symposium „Effects of High Energy Radiation on Inorganic Substances", Seattle, Wash. oct. 31 1965, ASTM Special Tech. Publ. No. 400.
27. JOHNSON, E. R., „The Radiation-induced Decomposition of Inorganic Molecular Ions ', Gordon and Breach Science Publishers, New York, London-Paris, 1970, p. 136.
28. MORTON, J. R., BISHOP, D. M. și RADNIC, M., J. Chem. Phys. 45. 1966, p. 1985.
29. SPITSYN, V. I., GROMOV, V. V. și KARASEVA, L. G., Dokl. Akad Nauk. S.S.S.R., nr. 159, 1964, p. 178.
30. KARASEVA, L. G. și GROMOV, V. V., Him. Visokih Energi, 5, 1971. p. 523.
31. SPITSYN, V. I., ERSHOV, B. G., și BORSOVA, L. I., Izv. A. N. S.S.S.R. Ser. Him. 8, 1970, p. 1 961.
32. SPITSYN, V. I., BORSOVA, L. I. și ERSHOV, B. G., Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., 197, 1971, p. 1 355.
33. AVOTINS, J. și ERTS, D., Him. Visokih Energ., 6, 1982, p. 527.
34. GIKAS, G. X., Phys. Stat. Sol. *a*, nr. 17, 1973, p. 517.

Intrat în redacție: 23.IV.1986

recenzii

E. COMANIȚA, C. SOLDEA și E. DUMITRESCU: **Chimia și tehnologia pesticidelor**, Ed. Tehnică, București, 1986, 428 p.

Volumul recenzat este sistematizat după criteriul acțiunii biologice a pesticidelor în relație cu cel al structurii și al grupelor funcționale, este împărțit în 16 capitole. Primul capitol cuprinde generalități în legătură cu pesticidele, cu lupta integrată împotriva dăunătorilor, cu principalele caracteristici și condiționarea acestora.

În al doilea capitol, se prezintă substanțele naturale utilizate în combaterea dăunătorilor ca alcaloizii din tutun, piretrine, piretroide și substanțe sinergetice, rotenona și compuși înrudiți și alte insecticide naturale.

Insecticidele organice de sinteză cum sînt compușii halogenați ca DDT-ul, HCH-ul, insecticidele dienice și terpenele clorurate fac subiectul capitolului al treilea.

Capitolul al patrulea abordează insecticidele organofosforice, prezentîndu-se date referitoare la caracteristicile acestora, la materiile prime pentru obținerea lor, la derivații acizilor fosforic, fosfonic, tiofosforic și ditiofosforic. De asemenea, se tratează insecticidele derivate de la pirofosfați și amidele acidului pirofosforic.

În capitolul al cincilea se discută despre insecticidele carbamice, în capitolul al șaselea despre insecticidele derivate de la dinitrofenoli, iar în capitolul al șaptelea despre insecticidele organice ca sulfenamidele, eteri-tioeterii și tiocianații organici.

Fumiganții formează subiectul capitolului șapte unde sînt prezenți fumiganții pentru tratarea spațiilor închise și pentru combaterea nematozilor. Chemosterilizanții sînt discutați în capitolul al nouălea, care se referă la substanțele antimicotice și antimetaboliți.

În capitolul al zecelea sînt prezentate insectifugele de sinteză și substanțele cu acțiune repulsivă față de animale. Atractanții, care reprezintă a treia generație de pesticide pentru combaterea insectelor dăunătoare constituie subiectul capitolului al unsprezecelea. Acaricidele se tratează în capitolul al doisprezecelea.

Capitolul al treisprezecelea tratează pe larg despre substanțele utilizate pentru combaterea bolilor plantelor, cum sînt compușii organometalici cu acțiune fungicidă, compușii halogenați, nitroderivații, chinonele și derivații, ditiocarbamații, esterii acidului tioalofanic, guanidinele, triclormetiltioderivații, imidele, compușii heterociclici și antibioticele. Un amplu capitol este consacrat erbicidelor, care ocupă cea mai mare pondere în producția de pesticide. În cadrul acestui capitol, sînt prezentate ierbicidele pe bază de hidrocarburi, compuși hidroxilici, amine aromatice și derivați, acizi carboxilici și derivați, derivați ai acidului carbamic, derivați de uree, compuși heterociclici.

Fitohormonii, respectiv regulatorii de creștere izolați din plantele superioare, regulatorii de creștere din plantele superioare și inhibitorii de creștere sînt trecuți în revistă în capitolul al cinsprezecelea.

Ultimul capitol este rezervat rodenticidelor cu acțiune toxică acută, cu acțiune cronică și cu efect anticoagulant.

La sfîrșitul fiecărui capitol se prezintă bibliografia care a stat la baza redactării capitolului respectiv. În multe cazuri, sînt date referitoare la fabricarea unor pesticide cum ar fi DDT-ul și HCH-ul sau scheme tehnologice ca obținerea aletrinei, a monoclorbenzenului, a cloralului, a dieldrinului, a dipterexului etc. Ar fi fost util dacă la sfîrșitul lucrării s-ar fi dat un index alfabetic care ar fi ușurat căutarea unui anumit pesticid.

Lucrarea se adresează specialiștilor care lucrează în domeniul cercetării, fabricării și utilizării pesticidelor, dar este utilă și chimiștilor organicieni, altor specialiști din domeniul chimiei cît și studenților de la facultățile de chimie, care se specializează în chimia organică.

C. A. COCIAȘU

ANA ZAHARIA
NICOLAE LUCA
CORNEL BECHERESCU
GABRIELA VASILESCU
LAURENȚIU FILIPESCU

Rezistența mecanică a îngrășămintelor granulate

III. Ureea

C.Z.: 631.8 : 66.099.2

Rezistența mecanică la compresiune și la impact a ureei granulate a fost corelată cu structura cristalografică a granulei. Aditivii pot îmbunătăți rezistența mecanică prin schimbarea microstructurii și a fracțiunii de goluri a granulei perlate în aer. De asemenea, s-a arătat că granularea pe taler și perlarea în ulei mineral a topiturii de uree reprezintă cele mai bune căi de mărire a rezistenței mecanice a granulelor de uree.

The compression and impact strengths of granular urea are correlated to the crystallographic structure of the granule. The additives may improve the mechanical strength by changing the microstructure and the void fraction of the urea prills. The pan granulation and oil prilling of the urea melt represent the best methods of increasing the mechanical strength of the urea granules.

Механическая прочность при сжатии и на удар гранулированной мочевины изучалась всвязи с кристаллографической структурой гранулы. Добавки могут улучшать механическую ипрочность изменяя микроструктуру и долю пустот в перлированной на воздухе грануле. Было также указано, что гранулирование на тарелке и перлообразование в минеральном масле расплава представляют собой наилучшие способы увеличения механической прочности гранули мочевины.

Ureea granulată în turn se prezintă sub formă de granule cu diametrul sub 1,5 mm. În general, spectrul granulometric al produsului este larg, iar rezistența mecanică a granulelor nu depășește 0,1—0,5 kgf/granulă. Produsul este considerat necorespunzător în procesul de preparare a îngrășămintelor mixte, atît din punctul de vedere al incompatibilității granulometrice cu alți purtători ai elementelor nutritive, cît și datorită rezistenței mecanice reduse a granulelor. Încercările de mărire a dimensiunii granulelor perlate în aer și de îngustare a spectrului granulometric s-au dovedit a avea un efect limitat [1]. Din această cauză, preferințele consumatorilor s-au îndreptat către ureea granulată prin alte procedee (granulare pe taler, granulare prin compactizare). În ceea ce privește mărirea rezistenței mecanice a granulelor, a fost testată o serie de adaosuri destinate fie modificării proprietăților topiturii de uree (urmărind reducerea volumului golurilor de contracție și a porozității granulelor), fie modificării structurii microcristaline a granulei (consecință a formării unor noi combinații chimice sau controlului procesului de nucleație) [2].

Dr. ing. ANA ZAHARIA și dr. ing. LAURENȚIU FILIPESCU, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Fiz. NICOLAE LUCA, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Electronică.
Chim. CORNEL BECHERESCU și ing. GABRIELA VASILESCU, Centrul de Cercetări pentru Îngrășăminte Chimice—Craiova.

În această lucrare sînt prezentate datele asupra rezistenței mecanice a ureei granulate prin mai multe procedee (perlare în aer, perlare în ulei mineral, granulare pe taler), în prezența sau în absența aditivilor solubili sau insolubili în topitura de uree.

I. PARTEA EXPERIMENTALĂ

Probele de uree perlată în turn au fost culese direct dintr-o instalație industrială cu capacitatea de 500 t/zi. Adaosurile solubile în ureea topită (formaldehida, acidul azotic și acidul fosforic, respectiv amestecurile acestora), au fost dozate direct în topitură înainte de granulare. Perlarea în ulei mineral a fost efectuată într-o instalație de laborator [3], iar granularea pe taler, într-o instalație-pilot cu capacitatea de 10 t/zi.

Probele prelevate din fiecare sortiment de uree au fost supuse analizelor chimice și fizico-chimice uzuale pentru caracterizarea îngrășămintelor granulate [4], iar rezistența mecanică a granulelor a fost exprimată prin forța de strivire (kgf/granulă) și, respectiv, prin fracția mărunțită la impact sub o presiune de 2,5 ata [2].

II. REZULTATE EXPERIMENTALE

Adaosurile testate în vederea măririi rezistenței mecanice a granulelor de uree perlate în turn au fost

formaldehida, acidul azotic, acidul fosforic (introdus ca acid fosforic pur sau ca soluţie fosfonitrică de la descompunerea fosforitelor), precum şi amestecurile acestora. Toţi aceşti aditivi formează cu ureea aducţi sau polimeri, direct sau prin degradare termică. Efectul scontat al acestor aditivi se datoreşte modificării structurii cristalografice a ureei, agregării compacte a cristalelor în granulă şi măririi aderenţei între cristale prin punţi cu rezistenţă ridicată. În plus, adaosurile acide neutralizează amoniacul rezultat în urma descompunerii termice a ureei, reducînd astfel fracţia de goluri, respectiv porozitatea granulei.

În tabelul 1 sînt prezentate rezultatele analizelor chimice, precum şi rezistenţa mecanică la compresiune şi impact a probelor de uree condiţionată cu aditivii solubili în topitură, introduşi înainte de perlarea în turn. Datele din acest tabel evidenţiază efectul diferenţiat al aditivilor testaţi. Astfel, adaosurile de formaldehidă măresc semnificativ atît rezistenţa mecanică la compresiune, cît şi cea la impact, iar adaosurile de acizi determină variaţii reduse ale rezistenţei la compresiune şi micşorarea efectivă a rezistenţei la impact. Rezistenţele mecanice ale probelor tratate cu amestecurile celor două clase de aditivi (probele 4, 6, şi 8) sînt net superioare celor determinate pentru probele conţinînd un singur aditiv. Din tabelul 1 rezultă că ureea tratată cu amestecuri acid fosforic (0,1—0,2%) şi formaldehidă (~ 0,2%) prezintă rezistenţă la compresiune de aproximativ două ori mai mari decît ureea pură, iar rezistenţa la impact creşte cu cîteva procente pentru ambele fracţii granulometrice. Rezultatele comparative ale determinărilor de rezistenţă mecanică la compresiune, din care reiese eficienţa maximă a amestecurilor acid fosforic—formaldehidă, ca agenţi de condiţionare a ureei, sînt prezentate grafic în figura 1.

Figura 2, unde sînt prezentate rezistenţele mecanice ale probelor de uree granulate prin procedee diferite, arată că procedeul de perlare în aer conduce la granule cu rezistenţa mecanică cea mai scăzută. Această proprietate este substanţial îmbunătăţită la granularea pe taler şi net superioară la perlarea în ulei mineral. Introducerea agenţilor de nucleaţie ($CaCO_3$, SiO_2, talc etc) în topitură a condus la rezultate inferioare la perlarea în aer şi la creşteri mici ale rezistenţei mecanice a granulelor perlate în ulei mineral.

Difractogramele de raze X ale probelor au arătat că adaosurile testate nu modifică esenţial structura reţelei cristaline a ureei, întrucît nu s-a observat o deplasare semnificativă a liniilor de difracţie. Toate probele au prezentat linia de difracţie caracteristică simetriei hexagonale a celulei elementare a ureei cristalizate în prezenţa impurităţilor [5]. Variaţiile în intensitatea liniilor de difracţie este rezultatul „ordonării" reţelei cristaline şi al lipsei dislocaţiilor. Din punctul de vedere al rezistenţei mecanice, probele cu structură cristalină ordonată, fără defecte de creştere, prezintă garanţia unor granule rezistente la solicitările mecanice suferite în timpul manipulării, transportului şi încorporării îngrăşămîntului. Difractogramele probelor 2, 5, 6, 7 şi 8 (tabelul 1) au arătat că numai proba-martor tratată cu formaldehidă

Tabelul 1

PROPRIETĂŢILE UREEI PERLATE CU ADAOSURI DE CONDIŢIONARE, SOLUBILE ÎN TOPITURĂ

Nr. probei	Natura adaosului	Conţinutul de H_2O, %	Compoziţia chimică, %		Rezistenţa mecanică la compresiune, kgf/granulă		Rezistenţa mecanică la impact, %	
			P_2O_5	P_2O_5	fracţia	fracţia	fracţia	fracţia
			solubil în apă	total	(—2 + 1)	(—3 + 2)	(—2 + 1)	(—3 + 2)
1	Uree pură	0,24	—		0,52 ± 0 055	0 74 ± 0 065	83	93
2	Uree + 0,2% CH_2O	0,59	—	—	0,667 ± 0,048	0,808 ± 0,058	95	97
3	Uree + 0,1% HNO_3	0,19	—	—	0,559 ± 0,04	0,753 ± 0,065	79	86
4	Uree + 0,1% HNO_3 + 0,2% CH_2O	0,19	—	—	0,777 ± 0,042	0,951 ± 0,046	91	96
5	Uree + H_3PO_4	0,69	0,02	0,10	0,666 ± 0,14	0,761 ± 0,046	87	90
6	Uree + H_3PO_4 + 0,2% CH_2O	0,35	0,14	0,15	0,931 ± 0,058	1,174 ± 0,038	95	96
7	Uree + sol. fosfonitrică	0,19	0,03	0,09	0,566 ± 0,042	0,787 ± 0,052	85	94
8	Uree + sol. fosfonitrică + 0,2% CH_2O	0,24	0,02	0,04	0,678 ± 0,032	0,995 ± 0,032	87	94

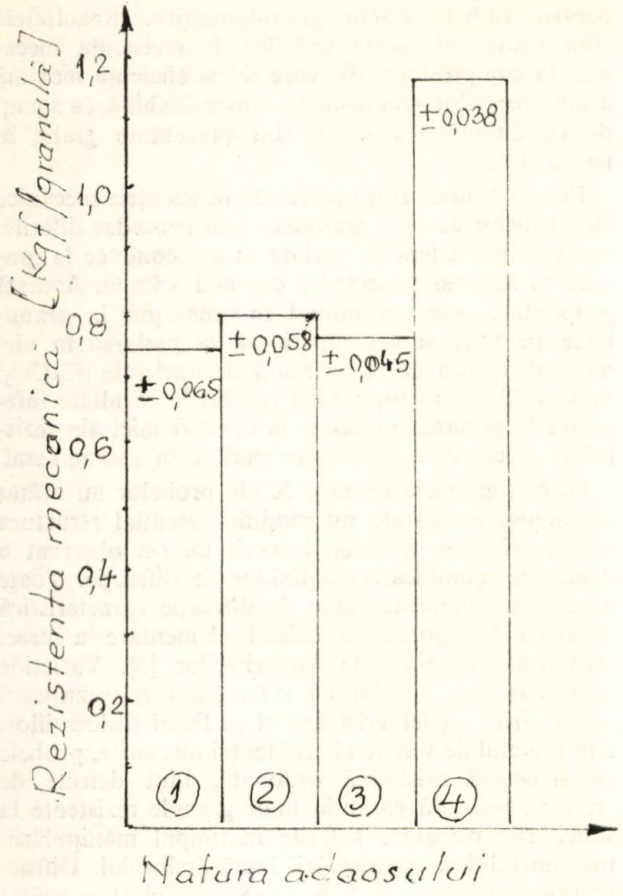


Fig. 1. Rezistența mecanică la compresiune a granulelor de uree (fracția + 2—3 mm) perlată în turn, în funcție de natura adaosului:
1 — uree pură; *2* — uree + 0,2% formaldehidă; *3* — uree + 0,10% $P_2O_5(H_3PO_4)$ *4* — uree + 0,14% $P_2O_5(H_3PO_4)$ + 0,2% formaldehidă).

(proba 2) și probele 6 și 8 au structura similară, prezentînd linii de difracție cu intensitate apropiată. Probele 5 și 7, în care lipsește formaldehida, prezintă linii de difracție de intensitate redusă, comparativ cu proba-martor (proba 1). Rezultă că ordonarea insuficientă a rețelei cristaline poate fi considerată ca o cauză a rezistenței mecanice reduse a granulelor perlate din topitura acidulată, iar rezistența la impact scăzută, ca efect al fragilității cristalelor și nu al rigidității contactelor între cristale. Aceeași ordonare a rețelei, lipsa dislocațiilor și modificarea simetriei celulei cristaline au fost observate și la probele perlate în ulei mineral [3]. Aceasta justifică calitativ dublarea sau triplarea rezistenței mecanice la compresiune a granulelor perlate în ulei mineral, comparativ cu cele perlate în aer.

Analiza termică diferențială a probelor a arătat că adaosurile testate nu modifică procesul de topire sau de descompunere termică a ureei. Asupra emisiei de gaze în timpul granulării, analiza termică s-a dovedit a fi o metodă de măsură improprie.

Analiza microfotografică a probelor a pus în evidență modificări semnificative ale microstructurii probelor de uree în care au fost introduși aditivi de condiționare, precum și a probelor granulate prin procedee diferite.

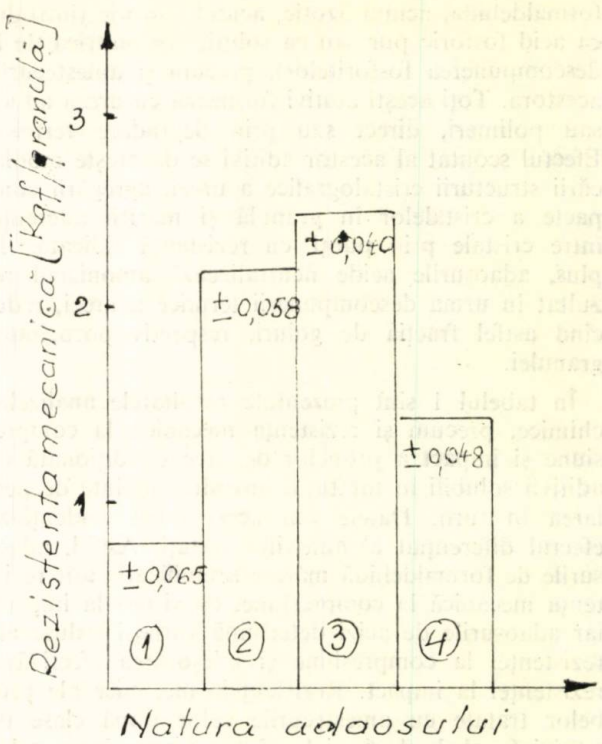


Fig. 2. Rezistența mecanică la compresiune a granulelor de uree (fracția + 2—3 mm) în funcție de procedeul de granulare:
1 — uree perlată în turn; *2* — uree perlată în ulei mineral *3* — uree perlată în ulei mineral în prezența agentului de nucleație SiO_2; *4* — uree granulată pe taler.

Proba de uree pură granulată prin perlare în turn prezintă o suprafață neomogenă, cu multe goluri și canale de contracție, formate în timpul solidificării. La suprafața granulei pot fi observate cristale cu dimensiuni reduse, de ordinul a 2—10 μ, și puncte de comunicație a porilor cu suprafața exterioară a granulei. În secțiunea granulei pot fi distinse cristale cu dimensiunea mai mare de 100 μ, așezate relativ ordonat, însă pe suprafața golului interior apar distinct natura poroasă a materialului, golurile de contracție dintre cristale și orientarea radială a cristalelor în granulă. Rezistența mecanică redusă este datorată punctelor slabe de contact dintre cristale și tensiunilor existente în masa cristalizată la nivelul golului interior.

Introducerea acidului azotic și a acidului fosforic (fig. 3) modifică aspectul suprafeței granulei, pe care se disting canale cu dimensiunea de 5—10 μ. De asemenea, în prezența sau în absența acestor adaosuri, orientarea cristalelor se efectuează în jurul unor puncte de nucleație, iar golurile de suprafață se întind către centrul granulei (fig. 4). Fractura granulelor din probele tratate cu acid azotic și fosforic (fig. 5) evidențiază aceeași structură dezordonată a cristalelor cu dimensiuni mai mari de 10 μ, atestînd faptul că rezistența mecanică mică a probei este rezultatul golurilor dintre cristale și al punctelor slabe de contact dintre acestea. Probele tratate cu extract nitric rezultat la descompunerea fosforitelor prezintă caracteristici similare cu cele tratate cu acid azotic și fosforic.

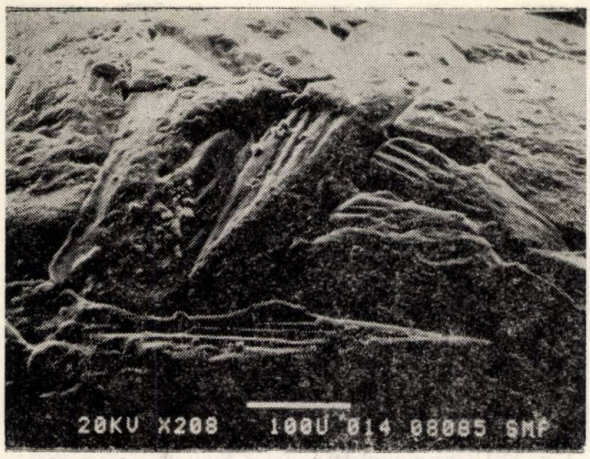


Fig. 3. Ureea perlată în aer (0,1% P_2O_5). Suprafața exterioară.

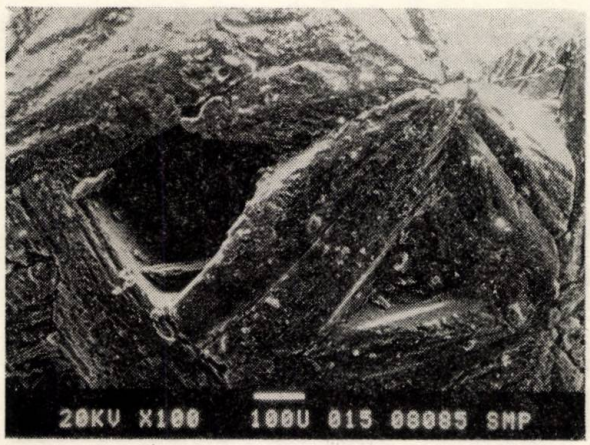


Fig. 4. Ureea perlată în aer (0,1%P_2O_5). Suprafața exterioară.

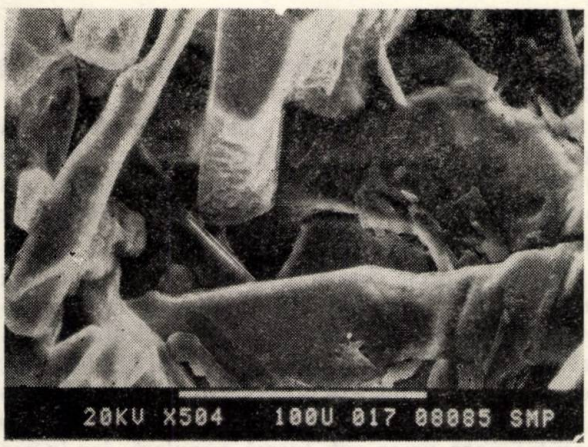


Fig. 5. Ureea perlată în aer (0,1% P_2O_5). Fractura.

Prezența formaldehidei în topitura de uree modifică complet structura suprafeței granulei de uree. Figura 6 pune în evidență un strat dens de cristale cu dimensiuni sub 10 μ așezat pe o suprafață compactă, brăzdată de fisuri și acoperită cu goluri avînd dimensiunea de ordinul micronilor. În fractură (fig. 7), cristalele sînt așezate mai compact, fără a se distinge o orientare preferențială. Suprafața golului interior nu prezintă aspecte caracteristice tensionării materialului cristalizat, fisurile nu depășesc 2—10 μ, iar cristalele nu sînt orientate radial. Calitativ, structura suprafeței și așezarea cristalelor în granulă explică rezistența mecanică mai mare a ureei conținînd 0,2% formaldehidă.

Prezența acizilor minerali alături de formaldehidă determină modificarea mult mai evidentă a suprafeței granulelor de uree. Fisurile nu depășesc 2—3 μ (fig. 8), iar în stratul care acoperă suprafața, cristalele au dimensiuni cuprinse între 2 și 10 μ. În fractură, granula prezintă cristale orientate aleatoriu, avînd dimensiunea mai mare de 10 μ (fig. 9). Suprafața golului interior (fig. 10) nu prezintă fisurile caracteristice contracțiilor de volum în timpul solidificării.

Corelînd informațiile microfotografice cu rezistențele mecanice ale probelor (tabelul 1), se poate afirma cu certitudine că sporirea rezistenței mecanice

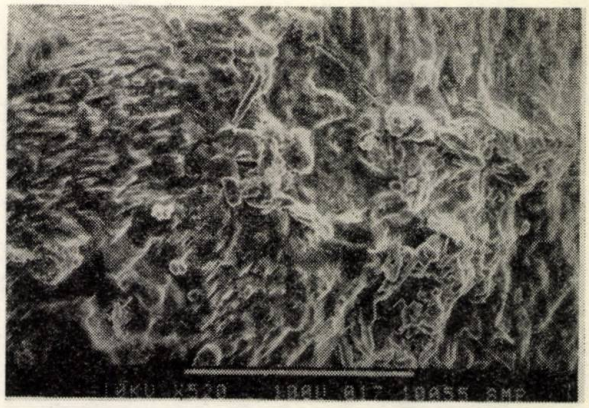


Fig. 6. Ureea perlată în aer (0,2% CH_2O). Suprafața exterioară.

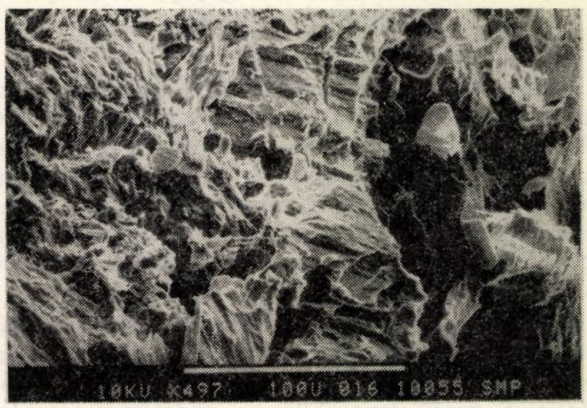


Fig. 7. Ureea perlată în aer (0,2% CH_2O). Fractura.

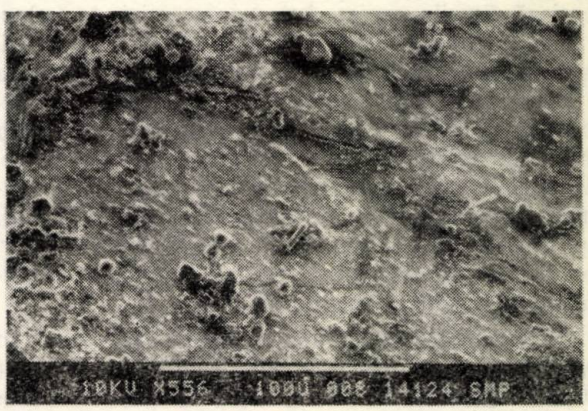


Fig. 8. Ureea perlată în aer (0,1%P_2O_5 și 0,2%CH_2O). Suprafața exterioară.

Fig. 9. Ureea perlată în aer (0,15%P_2O_5 şi 0,2 CH_2O). Fractura.

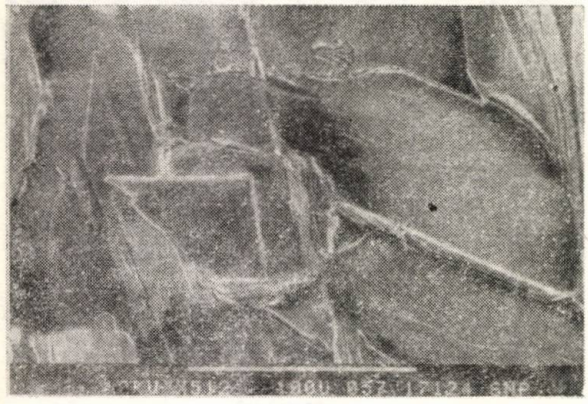


Fig. 10. Ureea perlată în aer (0,15%P_2O_5 şi 0,2%CH_2O). Suprafaţa golului interior.

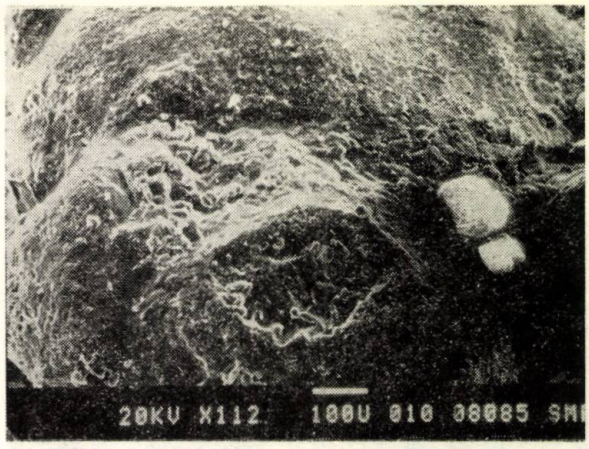


Fig. 11. Ureea granulată pe taler. Suprafata exterioară.

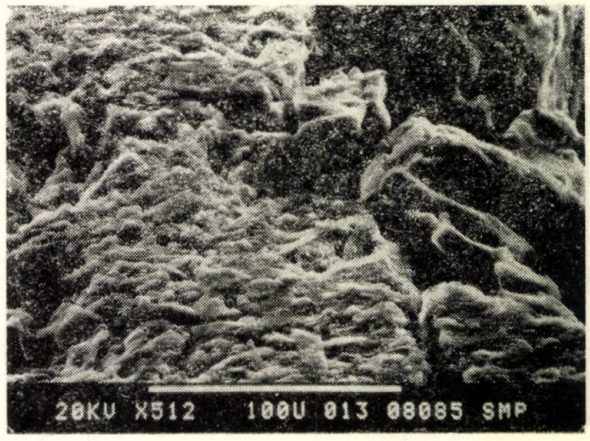


Fig. 12. Ureea granulată pe taler. Fractura.

la compresiune a granulelor de uree tratată cu acizi mineral şi formaldehidă se datoreşte orientării cristalelor şi aşezării mai compacte a acestora în granulă. Lipsa fisurilor şi a porilor este rezultatul micşorării emisiei de NH_3 şi CO_2 în timpul solidificării. Reducerea tensiunilor pe suprafaţa exterioară şi pe cea a golului exterior explică creşterea rezistenţei mecanice la impact.

Ureea granulată pe taler prezintă o microstructură total diferită de cea perlată în aer. Cristalizarea în straturi şi aspectul globular al asociaţiilor de cristale sînt uşor observabile pe suprafaţa granulei (fig. 11). De asemenea, suprafaţa exterioară nu evidenţiază fisurile caracteristice contracţiei de volum şi nici porii exteriori. Suprafaţa este neuniformă, datorită cristalizării în straturi pe măsură ce topitura se solidifică la suprafaţa mobilă a granulei. În secţiune, cristalele cu dimensiunea mai mare de 100 μ sînt aşezate relativ ordonat, fără goluri inter-cristaline. Eventualele goluri intercristaline sînt rezultatul granulării imperfecte a topiturii (fig. 12) sau al solidificării topiturii înainte de umplerea completă a golurilor. Solidificarea în straturi determină orientarea dezordonată a cristalelor în granulă.

Măsurătorile de rezistenţă mecanică (fig. 2) sînt în concordanţă cu structura compactă a granulelor lipsite de goluri de contracţie, pori şi tensiuni intercristaline.

Răcirea rapidă a topiturii perlate în ulei modifică esenţial atît aspectul exterior al suprafeţei, cît şi structura internă a granulei.

În figura 13 se evidenţiază existenţa unui strat dens de cristale mici (cu dimensiunea de 1—20 μ) la suprafaţa granulei. În secţiune (fig. 14), împachetarea cristalelor este foarte strînsă, fără fisuri sau goluri intercristaline.

Aceleaşi aspecte caracteristice răcirii rapide a topiturii perlate apar şi pe microfotografiile probelor granulate în prezenţa agenţilor de nucleaţie (bioxid de siliciu rezidual de la fabricarea florurii de aluminiu). Pe suprafaţa granulei se observă stratul dens de cristale mici şi particulele de bioxid de siliciu pe care recristalizează ureea sub formă aciculară, iar în secţiune se disting particulele de bioxid de siliciu încorporate în masa de cristale aşezate compact (fig. 15). Această structură asigură o rezistenţă mecanică la compresiune de două ori mai mare decît cea a granulelor perlate în aer. Prezenţa aditivilor determină cristalizarea acestora la interfaţa cristalelor, slăbind rezistenţa mecanică a contactelor intercristaline (fig. 16). În consecinţă, rezistenţa mecanică a granulelor se micşorează sensibil faţă de cea a granulelor de uree pură [3]. Agenţii de nucleaţie nu anulează efectul negativ al impurităţilor cristalizate în spaţiile intercristaline.

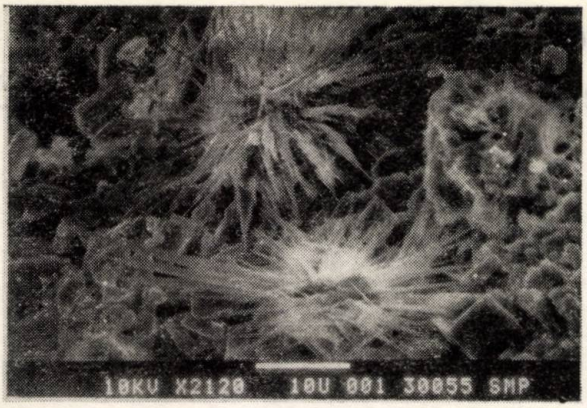


Fig. 13. Ureea perlată în ulei. Suprafaţa exterioară.

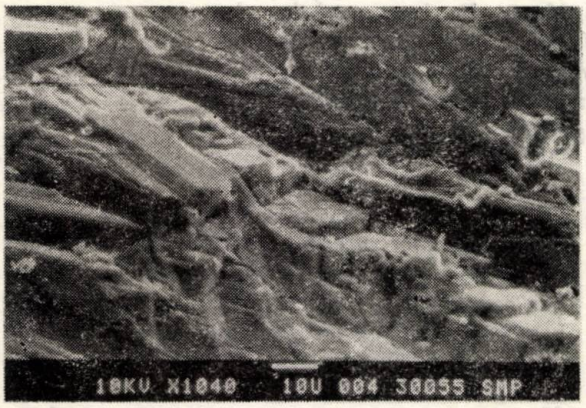


Fig. 14. Ureea perlată în ulei. Fractura.

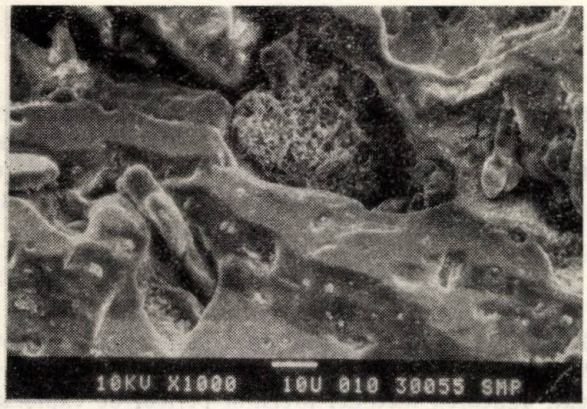


Fig. 15. Ureea perlată în ulei (1% SiO_2). Fractura.

Fig. 16. Ureea perlată în ulei (6% $(NH_4)_2HPO_4$). Fractura.

III. CONCLUZII

1. A fost studiat efectul adaosurilor de condiţionare şi al tehnologiei de granulare asupra rezistenţei mecanice a granulelor de uree şi s-a stabilit o corelare calitativă între structura cristalină a granulei, compoziţia granulelor şi rezistenţa mecanică a acestora.

2. Pe baza unui experiment industrial s-a stabilit că rezistenţa mecanică a granulelor de uree perlată în aer poate fi mărită cu 10—25% prin introducerea în topitură a formaldehidei, care modifică structura cristalină a granulei, şi a acizilor minerali, care reduc emisia de amoniac şi de bioxid de carbon în timpul solidificării, contribuind la micşorarea fracţiei de goluri a granulei.

3. Rezistenţa mecanică ridicată a granulelor de uree perlată în ulei, respectiv a celor granulate pe taler, este rezultatul orientării şi compactizării cristalelor în granulă, al lipsei fisurilor, a golurilor de contracţie, şi a porilor, precum şi al tensiunilor reduse existente la contactele dintre cristale.

Bibliografie

1. KAZAKOVA, E. A. şi TARAN, A. L., Him. Prom., nr. 11, 1984, p. 680.
2. FILIPESCU, L., „Proprietăţile fizico-mecanice ale îngrăşămintelor granulate", M. I. Ch. Bucureşti, 2, 1986, p. 105.
3. FILIPESCU, L., ZAHARIA, A., MEGHEA, A., BECHERESCU, C., şi BRAŞOVEANU, D., Rev. Chim. (Bucureşti), 37, nr. 5, 1986, p. 287.
4. FILIPESCU, L., DOCA, I., LUCA, N., ZAHARIA, A. şi BECHERESCU, C., Rev. Chim. (Bucureşti), 37, nr. 11, 1986, p. 979.
5. SULAIMANKULOV, K., Soedinenia Karbamida s Neorganiceskimi Soleami, Ilim., Frunze, 1971.

Intrat în redacţie: 13.V.1986

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A CARBONAŢILOR DE MAGNEZIU ŞI A OXIDULUI DE MAGNEZIU

Brevet R.S.R. nr. 87636

Invenţia se referă la obţinerea carbonaţilor de magneziu şi a oxidului de magneziu, prin decarbonatarea soluţiilor de bicarbonat de magneziu, urmată de uscarea sau de calcinarea la oxid de magneziu, a carbonaţilor de magneziu rezultaţi.

Conform procedeului descris, decarbonatarea soluţiilor de bicarbonat de magneziu se realizează în prezenţa a 0,005—0,5 g substanţă tensioactivă pe bază de alchilnaftalinsulfonaţi/litru de soluţie de bicarbonat de magneziu.

Procedeul, conform invenţiei, prezintă următoarele avantaje:

— realizarea unor economii energetice la uscarea carbonaţilor de magneziu, datorită umidităţii reduse a turtelor obţinute;

— diminuarea depunerilor de carbonaţi de magneziu sub formă de cruste, la decarbonatarea soluţiilor de bicarbonat de magneziu.

Dosar nr. 112311
Data înregistrării: 12.10.1983
Data publicării: 30.09.1985
Int. Cl.[3]: CO1F5/02// CO1F5/24

Solicitant: Centrul de Chimie, Timişoara
Titular: Combinatul de Produse Sodice, Ocna-Mureş, judeţul Alba

GHEORGHE MARA
MARIA NEMEŞ
ION RĂDOI

Oxidarea electrochimică a dimetilsulfurii la dimetilsulfoxid

C.Z.: 547.425.541.138.2

Se prezintă posibilitatea oxidării electrochimice a dimetilsulfurii la dimetilsulfoxid, respectiv, la dimetilsulfonă. Pe baza curbelor de voltametrie ciclică şi a curbelor de polarizare anodică, se determină intervalele de potenţial corespunzătoare celor două procese electrochimice de oxidare. Se prezintă posibilitatea folosirii celulelor fără diafragmă în cazul anozilor de platină şi titan activat.

The paper presents the electrochemical oxidation of the dimethyl sulphide to dimethyl sulphoxide and dimethylsulphone, respectively. Making use of the cyclic voltametry curves and of anodic polarization curves, the potential intervals corresponding to the electrochemical oxidation processes are determined. The possibility of using cells without a diaphragm in the case of platinum and activated titanium anods is analysed.

Описывается возможность электрохимического окисления диметилсульфида в диметилсульфоксид, соответственно диметилсульфон. На основе кривых циклической вольтаметрии и кривых анодной поляризации определяются соответствующие двум электрохимическим процессам окисления интервалы потенциала. Излагается возможность использования бездиафрагменных ячеек в случае анодов из платины и активированного титана.

Dimetilsulfoxidul (DMSO) este o substanţă simplă care într-un timp relativ scurt s-a dovedit utilă în multe domenii de interes: chimie, fizico-chimie, biologie şi medicină. Datorită caracterului aprotic şi polarităţii ridicate, DMSO dizolvă bine cationii, speciile de tranziţie cu sarcini delocalizate, mai puţin anionii mari şi polarizabili şi slab anionii mici. Datorită caracterului electrodonor al DMSO, se formează asociaţii puternice cu protonul din compuşi cu legături O—H, N—H şi C—H; DMSO s-a evidenţiat faţă de alţi solvenţi aprotici dipolari ca partener de reacţie şi substanţă cu acţiune farmacologică [1].

În prezent, aproape toate sintezele de DMSO pornesc de la dimetilsulfură (DMS) prin oxidarea chimică a acesteia; DMS se poate obţine tehnic din soluţiile conţinînd lignină, de la obţinerea sulfatului de celuloză, prin tratarea cu sulfuri alcaline sau cu sulf, cînd are loc dimetilarea grupelor metoxi ale ligninei. De asemenea, DMSO se mai poate obţine industrial din metanol sau dimetileter şi hidrogen sulfurat, sau plecînd de la compuşi conţinînd grupa SO ca: clorura de tionil, dimetilsulfit, esteri ai acidului sulfuric etc.

Oxidarea chimică a DMS la DMSO se realizează folosind agenţi de oxidare potriviţi (apă oxigenată, hidroxiperoxizi, peracizi, acid azotic, oxizi de azot etc.) şi urmărindu-se, pe cît posibil, oprirea oxidării la DMSO [2, 3, 4]. La depăşirea acestei etape, se ajunge la dimetilsulfură şi la unii produşi de degradare.

Folosind ca agent de oxidare acidul azotic, S a y t z e f f a obţinut în 1867 dimetilsulfoxidul [5].

$$3(CH_3)_2S + 2\,HNO_3 \longrightarrow 3(CH_3)_2SO + 2\,NO + H_2O$$

Majoritatea procedeelor industriale de obţinere a DMSO folosesc drept agent de oxidare oxizii de azot. Pe lîngă dezavantajul obţinerii unui DMSO impurificat, aplicarea metodei prezintă pericol de explozie, datorită amestecurilor care se formează în cursul procesului.

Cu toate că oxidarea electrochimică a sulfurilor organice la sulfoxizi a fost semnalată încă din anul 1912 [6, 7], electro-oxidarea de importanţă industrială a fost revendicată mult mai tîrziu [8].

Astfel, la un potenţial de 0,8 V (ESC), se produce oxidarea DMS la DMSO.

$$H_3C-S-CH_3 \xrightarrow[H_2O]{-2e^-} H_3C-\underset{\underset{O}{\|}}{S}-CH_3 + 2\,H^+$$

iar la un potenţial mai pozitiv oxidarea DMSO la dimetilsulfonă

$$H_3C-S-CH_3 \xrightarrow[H_2O]{-2e^-} H_3C-SO_2-CH_3 + 2H^+$$

Pe baza trasării curbelor de voltametrie ciclică şi a curbelor de polarizare, în lucrare sînt discutaţi urmă-

Chim. GHEORGHE MARA, dr. ing. MARIA NEMEŞ şi prof. dr. ing. IOAN RĂDOI, Institutul Politehnic—Timişoara. Facultatea de Tehnologie Chimică.

torii parametri de lucru: potențialul electrodului de lucru, densitatea de curent, natura electrozilor și electrolitului și solventul folosit.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Determinările experimentale au fost efectuate în soluție apoasă de H_2SO_4 20% pe electrozi de platină și titan activat de suprafețe diferite. Distanța dintre electrozi a fost de 1 cm.

S-a folosit o celulă din sticlă fără diafragmă de volum 70 cm^3 cu doi electrozi, iar ca electrod de referință, electrodul saturat de calomel (ESC).

La trasarea curbelor, s-a folosit un potențiostat electronic PS3 și un generator de semnale PV2. Înregistrarea curbelor s-a făcut cu ajutorul înregistratorului Recorder X—Y model RE 0074.

Înaintea fiecărei determinări, s-a efectuat o preelectroliză la un potențial de 1,5 V (ESC) timp de 15 min. cu scopul eliminării efectului impurităților din electrolit.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Din curbele de polarizare pe electrozi de platină în domeniul anodic, rezultă clar cele două paliere corespunzătoare oxidării DMS la DMSO în domeniul de potențial 0,8—1,1 V (ESC) și, respectiv, oxidării DMSO la dimetilsulfonă la potențiale mai pozitive decît 1,1 V (ESC) [9].

Curbele de voltametrie ciclică obținute la o viteză de baleiaj mică (10 mV/s) din soluție apoasă de H_2SO_4 20%, DMSO 1% și DMS 1%, utilizînd electrozi de platină sînt redate în figura 1.

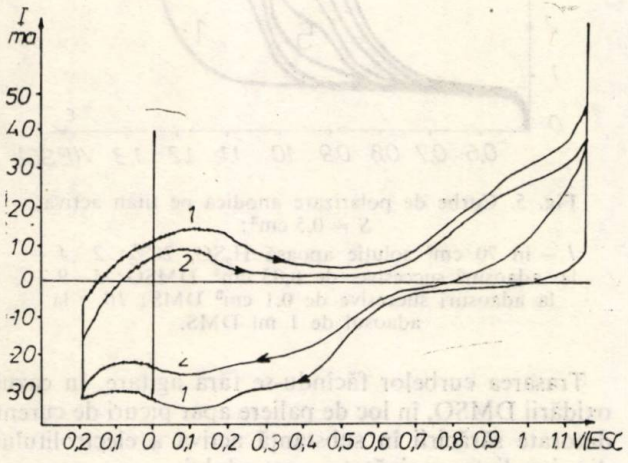


Fig. 1. Curbe de voltametrie ciclică pe electrozi de platină de suprafață 4 cm^2, în soluție apoasă de H_2SO_4 20%, DMSO 1% și DMS 1%, la o viteză de baleiaj de 10 mV/s.

Forma curbelor voltametrice a fost interpretată în acord cu potențialele standard și observațiile experimentale, după cum urmează: curentul catodic la potențialul de —0,2 V (ESC) se datorește descărcării hidrogenului. Curentul anodic corespunzător domeniului de potențial —0,15 ÷ 0,15 V (ESC), polarizare anodică se datorește hidrogenului adsorbit pe electrod, curentul fiind proporțional cu timpul cît s-a polarizat electrodul de lucru la —0,2 V (ESC). Curentul anodic corespunzător domeniului de potențial 0,8—1,1 V (ESC) se datorește oxidării DMS și, respectiv a, DMSO, iar curentul corespunzător potențialului 1,15 V (ESC) fiind predominant datorat descărcării oxigenului.

Curentul anodic pe curba revers în domeniul de potențial 1,15—0,9 V (ESC) se datorește, în principal, descărcării oxigenului, fiind invers proporțional cu timpul cît s-a menținut polarizarea la + 1,15 V (ESC).

Curentul catodic din domeniul de potențial + 0,4 V ÷ 0,2 V (ESC) este rezultatul reducerii oxigenului și este proporțional cu timpul cît s-a menținut polarizarea la + 1,15 V (ESC).

Rezultă, deci, că pe întreg parcursul unei voltamograme ciclice nu apare nici un curent care să fie rezultatul reducerii uneia dintre substanțele organice introduse în celula de electroliză sau formate în timpul procesului de polarizare. Ca urmare, se poate lucra în celule fără diafragmă, care, pe lîngă simplitatea construcției, prezintă și avantajul micșorării consumului de energie.

Valoarea potențialului de oxidare pe electrozi de platină a DMS de 0,9 V (ESC), precum și proporționalitatea curentului anodic cu concentrația DMS sînt prezentate în curbele de polarizare din figura 2. Curba *1*, corespunde descărcării oxigenului, iar celelalte corespund procesului anodic la adaosuri repetate a cîte 0,1 ml soluție conținînd 0,02 ml DMS dizolvat în 0,08 ml DMSO, la volumul de 70 cm^3 sol. H_2SO_4 20%. DMSO a fost folosit drept solvent, avînd în vedere că DMS este foarte puțin solubilă în soluție apoasă de H_2SO_4.

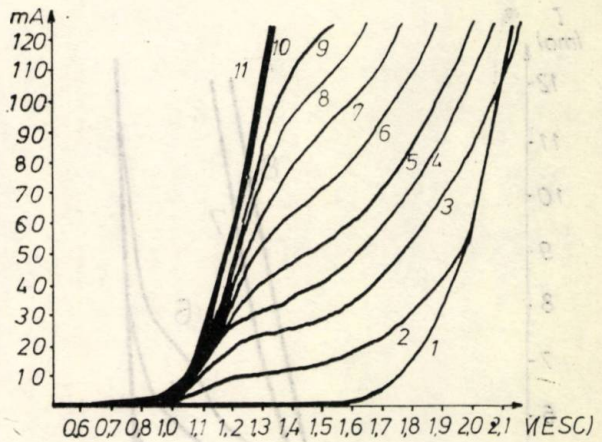


Fig. 2. Curbe de polarizare pe electrozi de platină de suprafața 4 cm^2 în 70 cm^3 soluție apoasă de H_2SO_4 20% (*1*) și la adaosuri repetate de 0,02 cm^3 DMS dizolvat în 0,08 cm^3 DMSO (*2—11*).

La baza alegerii ca solvent a DMSO s-a avut în vedere că el are potențialul de oxidare mai pozitiv decît DMS, are constanta dielectrică mare și nu suferă modificări la catod în condițiile desfășurării procesului.

Pentru a evita folosirea electrozilor de platină, s-au făcut încercări pe anozi din titan cu pelicule oxidice pregătiți în laborator printr-o tehnologie analoagă cu cea folosită în activarea electrozilor de titan pentru industria clorosodică. În cazul folosirii unui anod din titan activat și a unui catod de plumb, în H_2SO_4

20%, DMSO 0,5%, DMS 0,5%, pentru o viteză de baleiaj de 10 mV/s curbele de voltametrie ciclică sînt cele prezentate în figura 3.

Din aceste curbe reiese clar că, la fel ca în cazul anozilor din platină, nu se produc fenomene de reducere a DMSO, respectiv a dimetilsulfonei formate în cazul polarizării anodice pînă la 1,3 V (ESC). Deci, şi în acest caz, este posibilă utilizarea celulelor fără diafragmă.

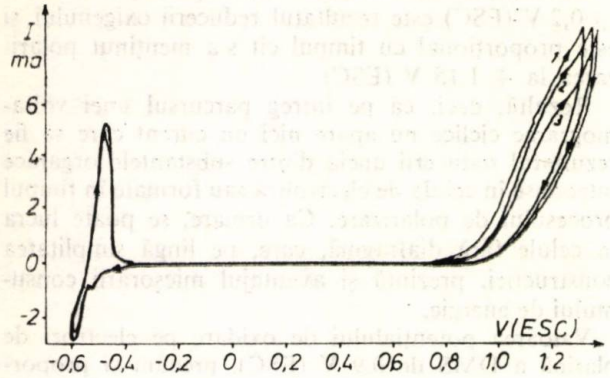


Fig. 3. Curbe de voltametrie ciclică pe anod de titan activat de suprafaţă 0,5 cm² şi catod de plumb în soluţie apoasă de H_2SO_4 20%, DMSO 0,5% şi DMS 0,5%, la o viteză de baleiaj de 10 mV/s.

Din curbele de polarizare, folosind anod de titan activat şi catod din plumb în soluţie apoasă de H_2SO_4 20%, rezultă pe fiecare curbă cîte două paliere corespunzătoare celor două etape de oxidare. Acestea sînt prezentate în figura 4, în care curba *1* se referă la

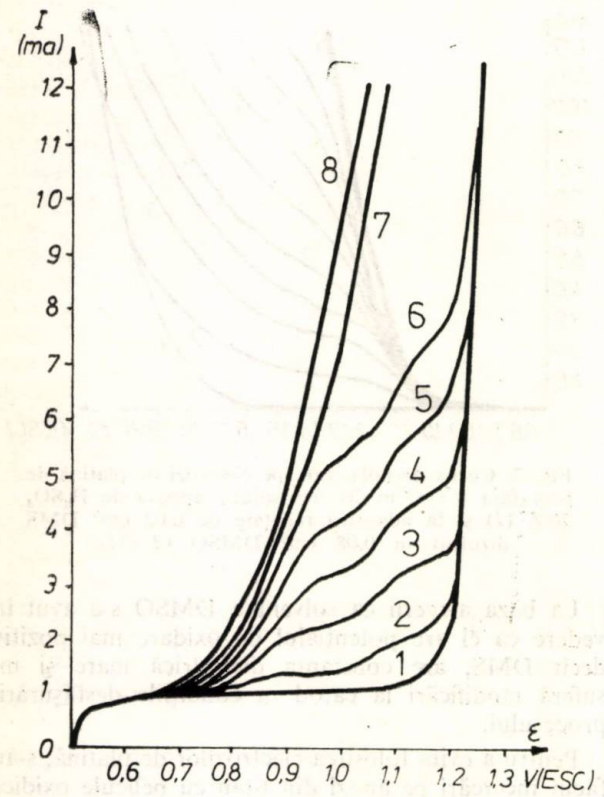


Fig. 4. Curbe de polarizare anodică pe titan activat de suprafaţă 0,5 cm³ în 70 cm³ soluţie H_2SO_4 20%: *1* — soluţia H_2SO_4 20%; *2—6* corespund pentru adaosuri succesive la soluţia iniţială a cîte 0,05 cm³ DMS; *7* şi *8* — adaosuri a cîte 1 cm³ DMS.

soluţia de H_2SO_4 20%, curentul anodic la potenţiale mai mari de 1,2 V (ESC) datorîndu-se oxigenului, curbele *2*, *3*, *4*, *5*, *6* s-au obţinut la adaosuri succesive de 0,05 cm³ DMS în 70 cm³ H_2SO_4 20%, iar curbele *7* şi *8* la adaosuri a cîte 1 ml DMS.

Pentru a determina mai exact valorile intervalelor de potenţial corespunzătoare celor două etape de oxidare ale DMS, s-au trasat curbele de polarizare din figura 5, în care la soluţia apoasă de H_2SO_4 s-a adăugat iniţial DMSO şi numai după aceea DMS.

În figura 5, curba *1* se referă la soluţia de H_2SO_4, curbele *2*, *3*, *4* fiind obţinute după adaosuri succesive a cîte 0,05 cm³ DMSO, la 70 cm³ sol. H_2SO_4 20%, curbele *5*, *6*, *7*, *8*, *9* la adaosuri succesive a cîte 0,1 cm³ DMS, iar curba *10* la adaosuri de 1 ml DMS.

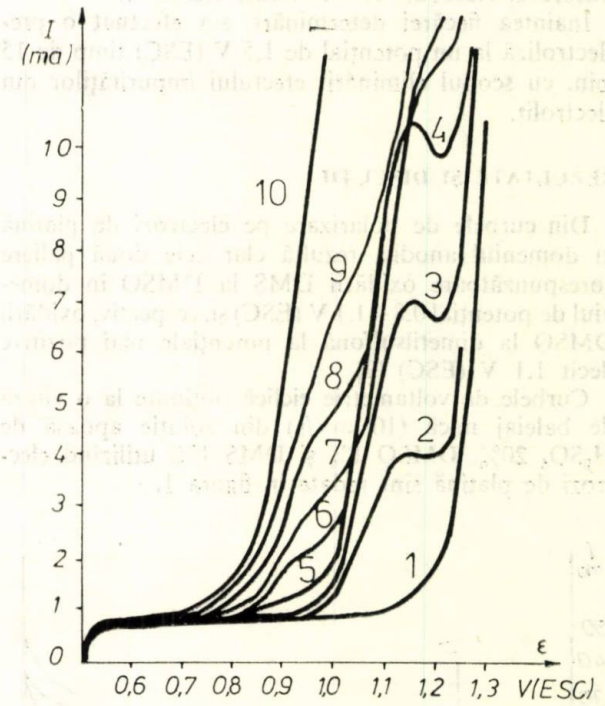


Fig. 5. Curbe de polarizare anodică pe titan activat, $S = 0,5$ cm³: *1* — în 70 cm³ soluţie apoasă H_2SO_4 20%; *2—4* — la adaosuri succesive de 0,05 cm³ DMSO; *5—9* — la adaosuri succesive de 0,1 cm³ DMS; *10* — la adaosul de 1 ml DMS.

Trasarea curbelor făcîndu-se fără agitare, în cazul oxidării DMSO, în loc de paliere apar picuri de curent datorate sărăcirii în substanţă activă a electrolitului din imediata vecinătate a anodului.

Cele două paliere sînt cuprinse în aceleaşi intervale de potenţial şi reacţia de oxidare a DMS la DMSO pe anozi de titan activat are loc la 0,8 V (ESC), intervalul 0,8—1,0 V (ESC) corespunzînd curentului limită, iar reacţia de oxidare a DMSO la dimetilsulfonă are loc la 1,0 V (ESC), intervalul 1,0—1,2 V (ESC) corespunzînd, de asemenea, curentului limită.

Ca urmare, este posibilă oxidarea DMS numai pînă la DMSO, în intervalul 0,8 ÷ 1,0V (ESC) pe electrozi de titan activat, în soluţii apoase de H_2SO_4 care poate să conţină sau nu iniţial DMSO.

Pe anod din platină densităţile, de curent anodice posibil de utilizat pentru obţinerea DMSO sînt în jur

de 200 A/m². La densităţi de curent mai mari, potenţialul anodic poate depăşi valoarea de 1,1 V (ESC) şi, astfel, este posibil ca pe anod să decurgă oxidarea în continuare pînă la dimetilsulfonă.

Pe anozi de titan activat, densităţile anodice de curent sînt mai mici, sub 150 A/m².

De asemenea, spre deosebire de platină, la care domeniul de potenţial corespunzător ambelor trepte de oxidare a DMS este 0,8 V (0,9 ÷ 1,7 V (ESC) la titan activat acelaşi domeniu se îngustează, fiind cuprins între 0,8 ÷ 1,2 V (ESC).

Bibliografie

1. MARTIN, D., „Dimethylsulfoxid", Akademie Verlag, Berlin, 1971.
2. VERENICOV, V. G., şi MAKSIMOV, V. F., Brevet U.R.S.S. nr. 165713, 1963; C. A. 62, 6395 (1965).
3. LEONARD, N. J., şi JOHNSON, C. R., J. Org. Chemistry, 27, 1962, p. 289.
4. JOHNSON, C. R., şi McCONTS, D., J. Amer. Chem. Soc., 87, 1965 p. 1109
5. GOHEEN, D. W. şi BENNET, C. F., J. Org. Chemistry, 26, 1961, p. 1 331.
6. FICHTER, F. şi VENK, W., Chemische Berichte, 45, 1912, p. 1 376.
7. PURSLEY J. A., si WATER, E., Brevet S.U.A. nr. 3200054, 1965.
8. THIBAULT, C. şi MATHIEU, P., Brevet R.F.G., nr. 1922721, 1969.
9. RĂDOI, I. şi MARA, G., Bul. St. Tehn. I. P. Timişoara, Chimie, 30 (44), nr. 1—2, 1985, p. 47.

Intrat în redacţie: 9.VI.1986

recenzii

E. E. ERGOJIN, E. J. MENLIGAZIEV: Polifuncţionalniie inoobmenniki. Schimbătorii de ioni polifuncţionali. Ed. „Nauka" a R. S. S. Kazahe, Alma-Ata, 1986, 303 pag.

Polimerii sintetici cu proprietăţi de schimbători de ioni au multiple utilizări în prelucrarea complexă a materiilor prime, în crerea unor tehnologii fără reziduuri, în tratarea şi epurarea apelor reziduale, în industriile chimică, alimentară, farmaceutică, în medicină, în protecţia mediului înconjurător ş.a.

În lucrarea recenzată se prezintă stadiul actual şi perspectivele de dezvoltare a cercetărilor din domeniul sintezei, caracterizării şi utilizării schimbătorilor de ioni polifuncţionali — polimeri obţinuţi din epiclorhidrină sau derivaţii acesteia şi poliamine. În capitolul 1, intitulat „Probleme referitoare la sinteza monomerilor epoxidici şi a schimbătorilor de ioni polifuncţionali pe baza acestora" sînt descrise metodele de obţinere a monomerilor epoxidici de diferite tipuri, cum ar fi cei obţinuţi din epiclorhidrină şi diverşi dioli (alifatici sau difenoli), compuşi epoxidici cu conţinut de azot obţinuţi, de asemenea, din epiclorhidrină, amine aromatice sau alifatice şi aminofenoli şi alţii. Se analizează detaliat aspectele teoretice şi experimentale ale polimerizării epiclohidrinei şi derivaţilor ei. În ultimul paragraf, se descrie sinteza polimerilor schimbători de ioni din monomerii şi oligomerii epoxidici. Bibliografia cuprinde 407 trimiteri. Capitolul următor — „Schimbători de anioni polifuncţionali pe bază de oligomeri ai epiclorhidrinei şi diferite amine" cuprinde următoarele paragrafe: Polimerizarea epiclorhidrinei în prezenţă de aluminosilicaţi; Copolimerizarea epoxihalogenhidrinelor cu monomeri vinilici; Investigarea reacţiei de clormetilare a copolimerilor epiclorhidrinei cu stiren; Studiul reacţiei de policondensare a oligomerilor epiclorhidrinei şi a copolimerilor acesteia cu di- şi poliamine; Sinteza şi studiul unor caracteristici fizico-chimice, ca şi al structurii schimbătorilor de anioni obţinuţi din oligomeri; Utilizarea schimbătorilor de anioni sintetizaţi pentru sorbţia ionilor de cupru, nichel, cobalt şi determinarea constantelor de stabilitate a complecşilor acestora. Pentru faza de clormetilare a oligomerilor şi macromoleculelor, s-a utilizat pentru prima dată un catalizator ieftin şi accesibil pe bază de montmorilonit activat. În capitolul al 3-lea „Sinteza schimbătorilor de ioni polifuncţionali pe baza derivaţilor epoxidici ai unor dihidroxibenzeni şi aminofenoli" se prezintă metodele de sinteză a schimbătorilor de ioni selectivi din eteri mono-, di- şi triglicidilici ai orto-, meta- şi para-dihidrobenzenilor şi aminofenolilor, hexametilendiamină, poli-etilenpoliamină, polietilenimină şi polixililenpoliamină. S-a demonstrat că este posibilă varierea controlată a permeabilităţii schimbătorilor de ioni polifuncţionali prin policondensare folosind eterii glicidilici menţionaţi cu distanţe diferite între grupările epoxidice ca agenţi de reticulare. Pe baza determinării parametrilor cinetici ai reacţiei de condensare a aminelor cu eterul diglicidilic al rezorcinei, în mediu de dimetilformamidă, s-a stabilit că numai faza iniţială a reacţiei de condensare decurge conform mecanismului bimolecular cu o cinetică de ordinul 2, după care urmează o scădere bruscă a vitezei de reacţie datorită formării unor complecşi cu reactiivtate scăzută. S-a investigat structura polielectroliţilor reticulaţi obţinuţi, comportarea lor în procesele de sorbţie şi formare de complecşi. În capitolul al 4-lea sînt expuse date privind sinteza, proprietăţile şi utilizările schimbătorilor de ioni polifuncţionali noi, de structură liniară şi tridimensională, realizaţi prin condensarea unor tetraglicididiamine aromatice cu di- şi poliamine; o atenţie deosebită se acordă studiului proprietăţilor de sorbţie şi formare de complecşi pentru aceste substanţe. Exste descrisă sinteza şi studiul proprietăţilor schimbătorilor de ioni solubili din această grupă de polimeri.

Ultimul capitol este intitulat „Sinteza schimbătorilor de ioni polifuncţionali pe bază de derivaţi epoxidici ai combinaţiilor organice ale siliciului şi unele di- şi poliamine" şi este împărţit în următoarele paragrafe: Sinteza schimbătorilor de ioni silicoorganici prin metoda modificării chimice a materialelor polimere; Sinteza schimbătorilor de ioni prin metoda condensării hidrolitice tridimensionale; Membrane schimbătoare de ioni şi electrozi ionoselectivi; Aplicaţiile schimbătorilor de ioni pe baza combinaţiilor organice ale siliciului; Sinteza schimbătorilor de ioni plecînd de la feniltriclorsilan; Sinteza epoxitetrafenilciclotetrasiloxantetrolului, feniletoxiglicidoxisilanului şi fenildiacetoxipropoxisilanului; Sinteza şi investigarea proprietăţilor schimbătorilor de anioni pe baza combinaţiilor organice ale siliciului; Sinteza şi studiul schimbătorilor de ioni pe baza tetrafenilciclotetrasiloxantetrolului clormetilat; Schimbători de anioni obţinuţi din fenil-tris-(2,3-diclorpropoxi)-silan şi unele di- şi poliamine alifatice şi aromatice; Membrane schimbătoare de anioni obţinute din fenil-tris-(2,3-diclorpropoxi)-silan şi poliamine; Studiul proprietăţilor de formare de complecşi ale schimbătorilor de anioni conform paragrafului precedent; Investigarea procesului de sorbţie a fenolului de către schimbătorul de anioni pe bază de fenil-tris-(2,3-diclorpropoxi)-silan şi poli-2-metil-5-vinilpiridină. Materialul expus în carte este bine sistematizat şi ilustrat.

Cartea recenzată se adresează specialiştilor din domeniul chimiei combinaţiilor macromoleculare şi utilizării schimbătorilor de ioni în diferite ramuri ale tehnicii şi ştiinţei.

TAMARA AMBRUŞ

ROMULUS-IOAN FILIP
CONSTANTIN CALISTRU
VIORICA FILIP

Modelarea macrocinetică a procesului industrial de electroliză a soluțiilor apoase concentrate de clorură de sodiu prin procedeul cu catod de mercur

III. Modelarea procesului global

C.Z.: 661.418 : 781.5.015

Lucrarea urmărește stabilirea ecuațiilor modelelor macrocinetice și matematice după care se poate desfășura procesul global de electroliză al soluțiilor apoase concentrate de clorură de sodiu în reactoare de electroliză cu catod de mercur și anod din grafit. Pe baza ecuațiilor modelelor matematice ale procesului anodic și catodic global, în funcție de concentrația și temperatura soluției de clorură de sodiu, a conținutului de sodiu în amalgam și a densității de curent, se stabilesc ecuațiile modelelor matematice ale procesului global de electroliză ce pot fi utilizate în practica industrială.

The paper studies the equations for the macrokinetic and mathematical models of the overall electrolysis process for the aqueous concentrated sodium chloride solutions which takes place in electrolysis reactors with mercury cathode and graphite anode. Starting from the equations of the mathematical models of the overall anodic and cathodic process, the equations of the mathematical models of the electrolysis overall process are established in accordance with the concentration and the temperature of the sodium chloride solution and in accordance with the sodium quantity in amalgam and with the current density. These equations will be applied in industrial processes.

Работа имеет целью установить уравнения макрокинетических и математических моделей по которым может протекать глобальный процесс электролиза концентрированных водных растворов хлористого натрия в реакторах электролиза со ртутным катодом и графитным анодом. На основе уравнений математических моделей глобального анодного и катодного процесса, в зависимости от концентрации и температуры раствора хлористого натрия, от содержания натрия в амальгаме и плотности тока устанавливаются уравнения математических моделей глобального процесса электролиза, которые могут применяться в промышленной практике.

I. Proces global de electroliză

Procesul industrial de electroliză a soluțiilor apoase concentrate de clorură de sodiu prin procedeul cu catod de mercur se desfășoară într-un reactor în care se pun în contact o fază solidă — anodul de grafit —, două faze lichide — soluția de clorură de sodiu și catodul de mercur — și o fază gazoasă — clorul format pe anod. Sistemul electrochimic poate fi redat sub forma $[GRAFIT]_S||[NaCl + H_2O]_L||[Hg]_L$. Procesele de transfer și transformare care au loc în sistem sînt cuprinse în procesul anodic global de formare a clorului și procesul catodic global de formare a amalgamului de sodiu, care pot fi redate sub forma [1]:

$$Cl^-_{[\,]L_1} \longrightarrow 1/2\ Cl_{2[\,]G} + e^- \quad (1)$$

$$Na^+_{[\,]L_1} + e^- \longrightarrow Na_{[\,]L_2} \quad (2)$$

La anod, ca urmare a degajării bulelor de clor, se desfășoară și procesul secundar de transformare de fază:

$$H_2O_{[\,]L_1} \longrightarrow H_2O_{[\,]G} \quad (3)$$

Luîndu-se în considerare procesele care se desfășoară în sistem, redate prin relațiile (1), (2) și (3), ecuația caracteristică a procesului global de electroliză poate fi scrisă sub forma [1]:

$$[NaCl + H_2O]_{L_1} + [Anod]_S + [Catod]_L \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [NaCl + H_2O]_{L_1} + [Na + Hg]_{L_2} +$$
$$+ [Cl_2 + H_2O]_G + [Anod]_S \quad (4)$$

Dr. ing. ROMULUS-IOAN FILIP, prof. dr. CONSTANTIN CALISTRU și dr. ing. VIORICA FILIP, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.

cu structura reprezentată în figura 1.

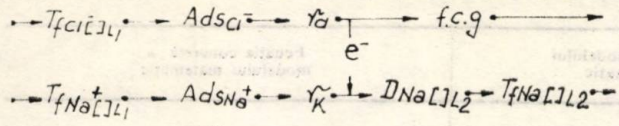


Fig. 1.

II. Procesul anodic global

Procesul anodic global a fost prezentat într-o lucrare anterioară [1], în care s-a efectuat modelarea macrocinetică și matematică. Procesul a fost studiat pe un model de laborator al reactorului industrial de electroliză, stabilindu-se ecuațiile concrete ale modelelor matematice. În tabelul 1 se prezintă modelele macrocinetice și matematice posibile, ecuațiile concrete ale modelelor matematice și condițiile în care sînt valabile aceste ecuații.

III. Procesul catodic global

Procesul catodic global a fost studiat în aceleași condiții ca și procesul anodic global, căutînd să se reproducă cît mai fidel condițiile industriale de desfășurare a procesului [2]. Modelele macrocinetice și matematice posibile de desfășurare a procesului, precum și ecuațiile modelelor matematice pentru condițiile concrete de valabilitate sînt redate în tabelul 2.

IV. Modelarea procesului global de electroliză

Modelarea macrocinetică și matematică a procesului global de electroliză se va efectua pe baza modelelor macrocinetice și matematice ale proceselor principale componente, redate în tabelele 1 și 2 [1, 2].

Procesul global de electroliză fiind format din procesul anodic și catodic cu structura redată în figura 1, se poate scrie:

$$e_{BT} = e_a + e_k \qquad (5)$$

în care:

e_a, e_k sînt ecuațiile modelelor macrocinetice sau matematice de desfășurare a procesului anodic și catodic;

e_{BT} — ecuația modelului macrocinetic sau matematic de desfășurare a procesului global de electroliză. Valoarea e_{BT} se obține în volți și reprezintă tensiunea la bornele reactorului de electroliză.

Însumarea ecuațiilor matematice ale modelelor macrocinetice corespunzătoare procesului anodic și catodic, în vederea obținerii ecuației matematice a modelelor macrocinetice pentru procesul global de electroliză, conform relației (5), trebuie efectuată luîndu-se în considerare condițiile concrete din reactorul industrial. În general, procesul industrial de electroliză impune respectarea anumitor valori ale unor parametri, dintre care cei mai importanți sînt: concentrația și temperatura soluției de clorură de sodiu, densitatea de curent și concentrația sodiului în amalgam.

Experimentările efectuate pe un model de laborator al reactorului industrial de electroliză au reprodus condițiile industriale, și anume: 270—310 g·NaCl/l, $t_{min} = 55°C$, $i_{max} = 6$ kA/m², $C_{Na} = 0{,}2-0{,}3\%$. Efectuînd însumarea ecuațiilor matematice ale procesului anodic și catodic redate în tabelele 1 și 2 în condițiile de experimentare, se obțin ecuațiile matematice specifice ale modelelor macrocinetice pentru procesul global de electroliză, redate în tabelul 3. Se constată că procesul global de electroliză se poate desfășura după modelul macrocinetic de transformare, sau de transformare și de transfer de sodiu prin amalgam. Domeniul de desfășurare a procesului global de electroliză este influențat de concentrația sodiului în amalgam și de densitatea de curent. La concentrația de aproximativ 0,2% Na în amalgam, procesul se desfășoară în domeniul macrocinetic de transformare pentru densități de curent de maximum 6 kA/m². Creșterea conținutului de sodiu în amalgam la 0,25—0,30% determină desfășurarea procesului global de electroliză după două modele, în funcție de densitatea de curent: pînă la 3 kA/m², procesul se desfășoară în domeniul macrocinetic de transformare, iar între 3 și 6 kA/m² trece în domeniul de transformare și transfer de sodiu prin amalgam.

Valorile obținute din ecuațiile redate în tabelul 3 pentru tensiunea la bornele reactorului de electroliză reprezintă tensiunea la care se desfășoară pro-

Tabelul 1

ECUAȚIILE MODELELOR MACROCINETICE ȘI MATEMATICE ALE PROCESULUI ANODIC

Model macrocinetic	Tipul modelului macrocinetic	Ecuația modelului macrocinetic	Ecuația modelului matematic	Ecuația concretă a modelului matematic
Simplu	transfer ion Cl^-	$i_{Tf} = K(C^v - C^s)$	$e_a = A - B \lg C^v + C \lg i$	—
	transformare	$i_{Tr} = K_1 C^s$	$e_a = A - B \lg C^v + C \lg i$	$t = 25°C$; $i = 1-3$ kA/m² $e_a = 5{,}381 - 1{,}575 \lg C_{NaCl} + 0{,}170 \lg i$
				$t = 55°C$; $i = 1-6$ kA/m² $e_a = 6{,}603 - 2{,}09 \lg C_{NaCl} + 0{,}17 \lg i$
Combinat	transfer ion Cl^- transformare	$i = \frac{K}{K_1 + K} K_1 C^v$	$e_a = A - B \lg C^v + C \lg i$	$t = 25°C$; $i = 4-6$ kA/m² $e_a = 6{,}4765 - 2{,}058 \lg C_{NaCl} + 0{,}363 \lg i$

Tabelul 2

ECUAȚIILE MODELELOR MACROCINETICE ȘI MATEMATICE ALE PROCESULUI CATODIC

Model macrocinetic	Tipul modelului macrocinetic	Ecuația modelului macrocinetic	Ecuația modelului matematic	Ecuația concretă a modelului matematic
Simplu	transfer ion Na^+	$i_{Tf} = K(C^v - C^s)$	$e_k = A + B \lg C^v - C \lg i$	–
	transformare	$i_{Tr} = K_1 \cdot C^v$	$e_k = A - B \lg C^v + C \lg i$	t = 55°C; i = 1–6 kA/m²; 0,20% Na $e_k = 2{,}186 - 0{,}15 \lg C_{NaCl} + 0{,}0475 \lg i$
				t = 55°C; i = 1–3 kA/m²; 0,25% Na $e_k = 2{,}199 - 0{,}15 \lg C_{NaCl} + 0{,}0482 \lg i$
				t = 55°C; i = 1–3 kA/m²; 0,30% Na $e_k = 2{,}248 - 0{,}166 \lg C_{NaCl} + 0{,}0587 \lg i$
	transfer sodiu prin amalgam	$i_{TfNa} = K_{Tf}(C^s_{Na} - C^v_{Na})$	$e_k = A + B \lg C^v_{Na} + C \lg i$	–
Combinat	transfer ion Na^+, transformare transfer sodiu prin amalgam	$i = \frac{1}{\frac{1}{K_1} + \frac{1}{K} + \frac{K_2}{K_1 K_{Tf}}} C^v - \frac{1}{\frac{1}{K_2} + \frac{1}{K_{Tf}} + \frac{K_1}{K_1 K_2}} C^v_{Na}$	$e_k = A - B \lg C^v \quad \lg C^v_{Na} \lg i$	–
	transformare transfer sodiu prin amalgam	$i = \frac{1}{\frac{1}{K_1} + \frac{K_2}{K_1 K_{Tf}}} C^v - \frac{1}{\frac{1}{K_2} + \frac{1}{K_{Tf}}} C^v_{Na}$	$e_k = A + D \lg C^v_{Na} + C \lg i$	t = 55°C; i = 3–6 kA/m²; 0,25–0,30% Na $e_k = 1{,}942 + 0{,}215 \lg C^v_{Na} + 0{,}072 \lg i$
	transfer ion Na^+, transfer sodiu prin amalgam	$i = \frac{1}{\frac{1}{K}} C^v - \frac{1}{\frac{1}{K_{Tf}}} C^v_{Na}$	$e_k = A - B \lg C^v + C \lg i$ $e_k = A + B \lg C^v_{Na} + C \lg i$	–
	transfer ion Na^+ transformare	$i = \frac{1}{\frac{1}{K_1} + \frac{1}{K}} C^v - \frac{1}{\frac{1}{K_2} + \frac{K_1}{K \cdot K_2}} C^v_{Na}$	$e_k = A - B \lg C^v + C \lg i$	–

cesul anodic și catodic. Tensiunea de lucru la bornele reactorului industrial de electroliză poate fi redată de relația:

$$e_{BL} = e_a + e_k + e = e_{BT} + e$$

în care:

e_{BL} este tensiunea de lucru;
e — căderile de tensiune prin electrolit, prin anod, prin catod, contacte ș.a.

Valorile acestor căderi pot fi determinate sau calculate în funcție de tipul constructiv al reactorului industrial [3–5].

CONCLUZII

1. În lucrare se efectuează modelarea macrocinetică și matematică a procesului global de electroliză a soluțiilor apoase concentrate de clorură de sodiu prin procedeul cu catod de mercur.

2. Se stabilesc ecuațiile modelelor macrocinetice și matematice în funcție de concentrația sodiului în amalgam și de densitatea de curent (tabelul 3).

Tabelul 3

ECUAȚIILE MATEMATICE ALE MODELELOR MACROCINETICE PENTRU PROCESUL GLOBAL DE ELECTROLIZĂ

Parametrii de lucru			Tipul modelului macrocinetic	Ecuația concretă a modelului matematic
t, °C	i, kA/m²	C_{Na}, %		
55	1—6	0,20	transformare	$e_{BT} = 8{,}789 - 2{,}24 \lg C_{NaCl} + 0{,}2175 \lg i$
55	1—3	0,25	transformare	$e_{BT} = 8{,}802 - 2{,}24 \lg C_{NaCl} + 0{,}2182 \lg i$
55	1—3	0,30	transformare	$e_{BT} = 8{,}851 - 2{,}256 \lg C_{NaCl} + 0{,}2287 \lg i$
55	3—6	0,25—0,30	tranformare, transfer sodiu prin amalgam	$e_{BT} = 8{,}545 - 2{,}091 \lg C_{NaCl} + 0{,}215 \lg C^{v}_{Na} + 0{,}242 \lg i$

3. Ecuațiile matematice ale modelelor macrocinetice de desfășurare a procesului global de electroliză redate în tabelul 3 pot fi utilizate în studiul procesului industrial de electroliză.

Notații

[] = fază;
S, L, G = solid, lichid, gaz;
C^v = concentrație în volum;
C^s = concentrație la suprafață;
T_r = transformare;
T_f = transfer;
Ads = adsorbție;
fcg = formare și creștere de germeni.

Bibliografie

1. FILIP, R. I., CALISTRU, C. și FILIP, V., Rev. Chim. (București),, 36. nr. 5, 1985, p. 423.
2. FILIP, R. I., CALISTRU, C. și FILIP, V., Rev. Chim. (București), 37, nr. 3, 1987, p. 235.
3. SCHMIDT, H. și HOLZINGER, F. Chem. Ing. Tech., 35, nr. 1, 1963 p. 37.
4. GALLONE, P.,,Trattato di ingineria elettrochimica", Tamburini, Milano, 1973.
5. FIROIU, C., ,,Tehnologia proceselor electrochimice", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983.

Intrat în redacție: 24.II.1986

recenzii

L. STARKE: Verwerten von Plastabfällen und Plastaltstoffen. **Valorificarea deșeurilor de materiale plastice și a materialelor plastice uzate.** Ed. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1984, 236 pag.

Pe baza unei ample bibliografii, alcătuite în marea majoritate din articole recente din revistele de specialitate, cartea tratează o tematică deosebit de actuală pentru economia fiecărei țări: valorificarea materialelor plastice rezultate atît din producție și din prelucrare ca deșeu industrial, cît și din circulația și utilizarea produselor din materiale plastice în cele mai diferite domenii ale activității umane, ca materiale plastice uzate. În primul capitol, sînt tratate proveniența și posibilitățile de valorificare a deșeurilor de materiale plastice și a materialelor plastice uzate. După ce arată ce cuprinde baza de materii prime a unei țări, autorul cărții definește termenii specifici pe care îi folosește: materiale plastice primare, materiale plastice secundare, deșeuri de materiale plastice și materiale plastice uzate, prezintă rolul și importanța lor în economia R.D.G., sursele din care provin și ciclurile pe care le parcurg, insistînd asupra celor 5 cicluri pe care le parcurg materialele plastice secundare și asupra posibilităților economice de valorificare a lor în funcție de proveniență. Materialele plastice secundare sînt definite ca materii prime secundare obținute prin procedee de preparare din deșeurile de materiale plastice sau din materiale plastice uzate și care se pretează la refolosirea lor ca materiale plastice. Sînt prezentate și interesante date statistice privind materialele plastice de proveniență menajeră din principalele țări producătoare și consumatoare, cu referiri concrete la situația și perspectivele din R.D.G. Capitolul al doilea este consacrat în întregime colectării deșeurilor de materiale plastice și a materialelor plastice uzate, legislația existentă în acest sens în R.D.G., colectarea și valorificarea lor în funcție de proveniența lor: din sfera producției, din sfera utilizărilor industriale și meșteșugărești, din sfera circulației mărfurilor și din sfera consumului, în special în gospodării, dînd pentru cea din urmă informații statistice și exemple de realizări din unele țări mari producătoare și consumatoare de materiale plastice.

În capitolul al treilea, sînt tratate amplu proprietățile termoplastelor din deșeuri de prelucrare, și anume, influența prelucrării repetate asupra structurii materialului polimeric, asupra prelucrabilității lui și asupra proprietăților ce interesează direct în viitoarele lui utilizări tehnice. În acest capitol, mai sînt tratate caracterizarea termoplastelor regenerate, modificările pe care regeneratele le produc cînd sînt folosite în amestecuri și tehnologia prelucrării regeneratelor.

Proprietățile termoplastelor regenerate din materiale plastice uzate și care vizează direct prelucrabilitatea regeneratelor și utilizările lor viitoare sînt prezentate sumar în capitolul al 4-lea: deteriorarea materialului polimeric provocată de utilizări, modificarea proprietăților termoplastelor regenerate din materiale plastice uzate, tehnologia preparării și prelucrării regeneratelor de această proveniență, cu unele date statistice și exemple de realizări.

Prepararea ca termoplaste secundare a materialelor plastice provenind din deșeuri unitare (neamestecate) din producție și prelucrare și din materiale plastice uzate, de asemenea unitare, este expusă în succesiunea fazelor executate (mărunțire, compactare, spălare și uscare, degazare și filtrare, omogenizare și plastifiere), fiecare dintre ele cu exemple. În capitolul al șaselea este tratată valorificarea amestecurilor de deșeuri de materiale plastice și a amestecurilor de materiale plastice uzate: forme de prezentare și principii de valorificare, procese de separare a amestecurilor, determinarea compatibilității polimerilor, compoundarea și prelucrarea amestecurilor, — fiecare dintre ele cu exemple de realizări. În capitolul al 7-lea este expusă transformarea deșeurilor de materiale plastice în materii prime chimice cu molecula mai mică, prin piroliza polimerilor, prin hidroliză și prin glicoliză și pirin alte reacții, — fiecare ilustrată, de asemenea, prin exemple.

Ultimul capitol al cărții abordează alte modalități de valorificare a deșeurilor de materiale plastice și a materialelor plastice uzate ca umpluturi și ca adaosuri la alte materiale, precum și valorificarea lor energetică prin ardere. Sînt prezentate sumar materialele plastice degradabile. Cartea se distinge printr-un stil concis și clar, cu numeroase exemple concrete de realizări, în măsură să stimuleze generarea de noi idei și concepte originale, și interesează un cerc larg de cititori.

M. GHERMAN

CORNELIU RADU

Determinarea duratei optime de utilizare a catalizatorului prin aplicarea programării dinamice în conducerea proceselor chimice

C.Z.: 66.097.3 : 621—503.55

Determinarea momentului în care este necesară restabilirea activității catalizatorului în procesele chimice catalitice gaz-solid este o problemă importantă de conducere a instalațiilor chimice. Lucrarea prezintă o metodă simplă de determinare a momentului de regenerare sau înlocuire a catalizatorului în vederea maximizării producției obținută într-o perioadă mare de timp. Avînd la bază elemente de programare dinamică, metoda vizează momentul în care productivitatea medie a procesului chimic egalează productivitatea curentă a acestuia.

An important problem of the catalytic gas-solid process is to seize the most favourable moment for the recovery of the catalytic activity. The paper presents a simple method for the recovery or the replacement of the catalyst in order to maximize the production for a longer time. Based on dynamic programming, our method aims at establishing the moment when the average productivity of the process equals its current productivity.

Определение момента когда необходимо восстановление активности катализатора в химических каталитических процессах газ-твердое тело является важным вопросом для управления химическими установками. В работе представлен простой метод определения момента регенерации или замены катализатора, с целью максимизации производств на длительный период времени. Имея в основе элсменты динамического программирования, метод указывает момент когда средняя производительность химического процесса приравняется к его текущей производительности.

În multe procese chimice realizate la scară industrială se folosesc catalizatori cu activitate variabilă în timp. Scăderea activității catalitice are loc, în principal, datorită desfășurării unor transformări secundare în cadrul proceselor respective. Dezactivarea este influențată și de o serie de factori legați de condițiile de utilizare a catalizatorului, cum sînt temperaturile de lucru și compoziția materiilor prime. Pierderea de activitate a catalizatorului se manifestă prin scăderi ale conversiei, ale randamentului și/sau modificări ale selectivității procesului chimic, prin producții mai mici sau prin consumuri specifice mai mari [1].

Dezactivarea catalizatorilor poate fi un proces reversibil sau ireversibil. Dezactivarea reversibilă are loc mai ales prin depuneri pe suprafața particulelor de catalizator, de exemplu, depunerea de carbon în procesele de dehidrogenare a hidrocarburilor sau prin modificări reversibile ale structurii catalizatorului, de exemplu, prin reacții redox. Dinamica dezactivării reversibile poate fi, în anumite cazuri, deosebit de rapidă, de ordinul secundelor sau al minutelor. În astfel de situații, se utilizează un ansamblu reactor-regenerator. Astfel, regenerarea unei părți din catalizator are loc în mod continuu, în paralel cu dezactivarea catalizatorului în reactor. Dezactivarea ireversibilă are loc prin otrăvirea catalizatorului, sau prin schimbarea structurii cristaline a acestuia și impune înlocuirea periodică a catalizatorului [2].

Pentru conducerea proceselor chimice catalitice, are o importanță mare determinarea duratei de utilizare a catalizatorului. Este necesară stabilirea momentului în care înlocuirea sau regenerarea catalizatorului devine cea mai avantajoasă din punctul de vedere al performanțelor economice ale procesului chimic. Intervalul de timp cuprins între momentul în care începe desfășurarea procesului chimic și momentul în care se înlocuiește, sau se regenerează catalizatorul este denumit, în continuare, perioadă de funcționare a catalizatorului.

În această lucrare, se prezintă o metodă simplă de determinare a duratei optime a perioadei de funcționare a catalizatorului. Criteriul de optimizare considerat este cel de maximizare a producției obținute pe o perioadă mare de timp. Metoda prezentată utilizează elemente de programare dinamică [3].

Ing. CORNELIU RADU, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Electrotehnică și Energetică.

CONSIDERAȚII TEORETICE

Într-un proces chimic care folosește catalizator cu activitate variabilă în timp, producția obținută este dependentă de durata utilizării catalizatorului. Astfel, la momentul t, producția pe unitatea de timp, sau productivitatea procesului chimic este $p(t)$. Într-un interval de timp T producția totală obținută de la începerea utilizării catalizatorului este:

$$P(t) = \int_0^T p(t)\,\mathrm{d}t \tag{1}$$

Se urmărește determinarea momentului τ la care trebuie înlocuit sau regenerat catalizatorul, astfel încît să se obțină o producție maximă pe o perioadă mare de timp. Intervalul de timp $0-\tau$ scurs între începerea utilizării catalizatorului și momentul înlocuirii sau regenerării acestuia va fi durata optimă a perioadei de funcționare a catalizatorului.

Se consideră, pentru comparație, două durate ale perioadei de funcționare a unui catalizator într-un proces chimic T_1 și T_2.

Producțiile obținute într-un interval mare de timp θ vor fi:

— la durata T_1 a perioadei de funcționare a catalizatorului $P(T_1)\cdot\theta/T_1$;

— la durata T_2 a perioadei de funcționare a catalizatorului $P(T_2)\cdot\theta/T_2$.

Perioada de funcționare a catalizatorului de durartă T_1 este mai avantajoasă din punctul de vedere considerat dacă producția cumulată obținută este mai mare:

$$\frac{P(T_1)\cdot\theta}{T_1} > \frac{P(T_2)\cdot\theta}{T_2} \tag{2}$$

sau utilizînd ecuația (1):

$$\frac{\int_0^{T_1} p(t)\mathrm{d}t}{T_1} > \frac{\int_0^{T_2} p(t)\mathrm{d}t}{T_2} \tag{3}$$

Durata optimă τ a perioadei de funcționare a catalizatorului este aceea pentru care:

$$\frac{\int_0^{\tau} p(t)\mathrm{d}t}{\tau} = \max_{\tau}\left(\frac{\int_0^{T} p(t)\mathrm{d}t}{T}\right) \tag{4}$$

adică τ este soluția ecuației:

$$\frac{d}{d\tau}\left(\frac{\int_0^{\tau} p(t)\mathrm{d}t}{\tau}\right) = 0 \tag{5}$$

sau derivînd:

$$\frac{\tau p(\tau) - \int_0^{\tau} p(t)\mathrm{d}t}{\tau^2} = 0 \tag{6}$$

Întrucît din considerente de natură economică durata perioadei de funcționare a catalizatorului nu poate fi nulă, adică $\tau > 0$, se poate scrie ecuația (6) astfel:

$$p(\tau) = \frac{\int_0^{\tau} p(t)\mathrm{d}t}{\tau} = \frac{P(\tau)}{\tau} = \bar{p}(\tau) \tag{7}$$

Aceasta înseamnă că durata optimă τ a perioadei de funcționare a catalizatorului, din punctul de vedere al maximizării producției este aceea la sfîrșitul căreia productivitatea curentă a procesului $p(\tau)$ devine egală cu producția medie peste întreaga perioadă $\bar{p}(\tau)$.

Altfel spus, în momentul înlocuirii sau regenerării catalizatorului, productivitatea medie a procesului chimic este maximă și egală cu productivitatea instantanee a acestuia.

În figura 1, este reprezentată evoluția mărimilor $p(t)$, $\bar{p}(t)$ și $P(T)$ pe baza datelor din aplicația prezentată în continuare. Examinînd figura 1, se constantă că în momentul τ, adică la durata optimă a perioadei de funcționare a catalizatorului, productivitatea curentă a procesului chimic $p(t)$ are încă un nivel ridicat și scade lent, fapt care poate induce în eroare la o analiză care se limitează la situația instantanee.

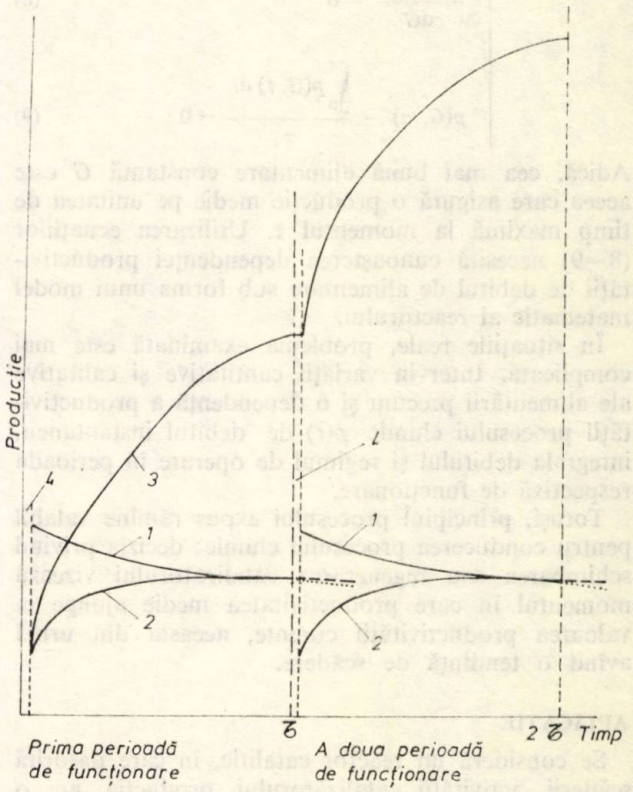


Fig. 1. Evoluția productivităților și a producției cumulate în cazul dezactivării catalizatorului într-un proces chimic:

1 — productivitatea curentă, $p(t)$; *2* — productivitatea medie de la începutul perioadei de funcționare, $\bar{p}(t)$; *3* — producția cumulată, $P(t)$; *4* — timpul de înlocuire sau regenerare a catalizatorului.

Analiza poate fi extinsă prin luarea în considerare și a altor aspecte care caracterizează desfășurarea procesului chimic: variația debitului de alimentare cu reactant sau modificări ale parametrilor de lucru (temperatură, presiune etc.).

Considerînd, de exemplu, și debitul de alimentare cu materie primă G, se ajunge la determinarea duratei optime ciclului de funcționare τ cu următoarele relații:

Tabelul 1

EXEMPLU DE CALCUL AL DURATEI OPTIME A PERIOADEI DE FUNCȚIONARE A CATALIZATORULUI ÎN VEDEREA MAXIMIZĂRII PRODUCȚIEI

Luna	Randamentul	Productivitatea lunară $p(t)$ t/lună	Producția cumulată, $P(t)$, t	Productivitatea medie lunară $\bar{p}(t)$, t/lună
I	68	1000	600 *	600/1=600
II	64,5	949	600+949=1 569	1 569/2=774,5
III	62,5	919	1 569+919=2 468	2 468/3=822,7
IV	61	897	2 468+897=3 365	3 365/4=841,3
V	60	882	3 365+882=4 247	4 247/5=849,4
VI	59	868	4 247+868=5 115	5 115/6=852,5
VII	58,5	860	5 115+860=5 975	5 975/7=853,6
VIII	58	853	5 975+853= 6 828	6 828/8=853,5 **
IX	57,5	846	6 828+846= 7 674	7 674/9=852,7
X	57	838	7 674+838= 8 512	8 512/10=851,2
XI	56,5	831	8 512+831= 9 343	9 343/11=849,4
XII	56	824	9 343+824=10 167	10 167/12=847,3

* în prima lună $P(t) < p(t)$, deoarece intervin oprirea pentru schimbarea sau regenerarea catalizatorului și revenirea la regim normal; ** în luna a VIII-a se află maximul producției lunare medii.

$$\frac{dp(G, \tau)}{dG} = 0 \tag{8}$$

$$p(G, \tau) - \frac{\int_0^\tau p(G, t)\, dt}{\tau} = 0 \tag{9}$$

Adică, cea mai bună alimentare constantă G este aceea care asigură o producție medie pe unitatea de timp maximă la momentul τ. Utilizarea ecuațiilor (8—9) necesită cunoașterea dependenței productivității de debitul de alimentare sub forma unui model matematic al reactorului.

În situațiile reale, problema examinată este mai complicată. Intervin variații cantitative și calitative ale alimentării precum și o dependență a productivității procesului chimic $p(t)$ de debitul instantaneu, integrala debitului și regimul de operare în perioada respectivă de funcționare.

Totuși, principiul procesului expus rămîne valabil pentru conducerea procesului chimic: decizia privind schimbarea sau regenerarea catalizatorului vizează momentul în care productivitatea medie ajunge la valoarea productivității curente, aceasta din urmă avînd o tendință de scădere.

APLICAȚIE

Se consideră un reactor catalitic, în care datorită scăderii activității catalizatorului producția are o tendință de scădere, așa cum se arată în tabelul 1 [4].

În exemplul prezentat, s-a înlocuit integrala din ecuația (7) cu sume, calculele fiind efectuate pentru intervale egale de timp, de o lună. Conform rezultatelor din tabelul 1, durata optimă a perioadei de funcționare a catalizatorului este de aproximativ șapte — opt luni.

În tabelul 2, se prezintă calculul producției totale obținută pe un interval mare de timp de desfășurare a procesului chimic de 50 luni. S-au luat în considerare patru durate ale perioadei de funcționare a catalizatorului, situate în jurul optimumului dedus anterior.

Examinînd tabelul 1, se desprinde și o observație importantă pentru practica industrială: zona maximu-

Tabelul 2

PRODUCȚIILE TOTALE ÎN FUNCȚIE DE PERIOADELE DE FUNCȚIONARE A CATALIZATORULUI

Durata perioadei de funcționare, luni	Producția pe o perioadă de funcționare, t	Numărul perioadelor de funcționare	Producția totală pe intervalul de 50 luni, t
6	5 115	8,31	42 625
7	5 975	7,14	42 679
8	6 828	6,25	42 675
9	7 674	5,56	42 633

nului productivității medii lunare este destul de plată. Aceasta se constată și în tabelul 2: producția totală diferă foarte puțin între cele două durate ale perioadei de funcționare de șapte și, respectiv, opt luni. Aceasta înseamnă că există un interval de timp suficient pentru pregătirea și organizarea activităților legate de schimbarea sau regenerarea catalizatorului, în vederea reducerii la maximum a perioadei de întrerupere a producției.

CONCLUZII

În multe procese chimice catalitice este necesară regenerarea sau înlocuirea periodică a catalizatorului.

Pentru maximizarea producției, regenerarea sau înlocuirea catalizatorului se efectuează atunci cînd productivitatea medie peste perioada de funcționare a catalizatorului devine egală cu productivitatea curentă a procesului chimic.

Decizia privind regenerarea sau înlocuirea catalizatorului se poate lua utilizînd calcule simple, așa cum se prezintă în tabelul 1. Datele necesare în aceste calcule se obțin din rapoartele de producție.

Notații

G — debitul de alimentare cu materie primă
p — productivitatea curentă a procesului chimic
$\bar{p}$ — productivitatea medie a procesului chimic
P — producția cumulată
t — timpul de funcționare a procesului chimic
T — durata âerioadei de funcționare a catalizatorului
θ — perioada de funcționare a procesului
τ — durata optimă a perioadei de funcționare a catalizatorului

Bibliografie la pagina 424.

GRIGORE BOZGA
RAUL MIHAIL
MIHAI GEORGESCU

Conducerea optimală a reactoarelor cu deplasare

III. Reactoare de piroliză a hidrocarburilor

C.Z.: 66.023.23 : 66.091.5 : 665.5

S-a aplicat o metodă de determinare a comenzilor optime, caracteristică sistemelor neliniare cu parametri distribuiți, la operarea unui reactor de piroliză a hidrocarburilor. Descrierea comportării reactorului se realizează printr-un model matematic analitic, ce ia în considerație caracterul nestaționar provocat de fenomenul de cocsare. Ca variabilă de comandă, se alege temperatura suprafeței exterioare a peretelui (ținîndu-se astfel seama de evoluțiile în spațiu și timp ale cœficientului global de transfer termic) obiectivul fiind maximizarea producției de etilenă pe o perioadă de operare de durată fixă.

A method for determining the optimal controls characteristic to the non-linear distributed parameter systems was applied to the operation of a hydrocarbon pyrolysis reactor The behaviour of the reactor is described by an analytical mathematical model which considers the non-steady character induced by the coking pheno menon. The outer wall temperature was chosen as a control variable (thus taking into account the evolution of the overall thermal transfer cœfficient in space and time) aiming at maximizing the ethylene production over a constant period of time.

Применяется метод определения оптимальных регулировочных указаний, характерный для нелинейных систем в распределенными параметрами, при управлении реактором пиролиза углеводородов. Описание поведения реактора осуществляется с помощью аналитической математической модели, учитывающей вызванный явлением коксования нестационарный характер. В качестве переменной регулировочного указания выбирается температура внешней поверхности стенки (учитывая таким образом изменение в пространстве и времени общего коэффициента теплопередачи), целью являясь максимизация производства этилена на период оперирования заданной продолжительности.

La piroliza hidrocarburilor, au loc reacții secundare de descompunere la produși solizi foarte bogați în carbon, care se depun sub forma unui strat de cocs pe suprafața internă a reactorului. Acest strat reduce intensitatea transferului termic și mărește pierderea de presiune în lungul reactorului, astfel încît funcționarea acestuia este întreruptă periodic în vederea decocsării.

În stabilirea regimului termic al reactorului, se ține seama de faptul că randamentele în olefine cresc odată cu creșterea temperaturii de lucru, însă totodată se intensifică fenomenul de cocsare, ceea ce constituie un factor de reducere a producției anuale a instalației, prin creșterea frecvenței întreruperilor necesare decocsării. Efectul combinat al acestor doi factori conduce la o problemă de determinare a regimului termic optim. Jackman și Aris [1], utilizînd un model simplificat al reactorului de piroliză, determină profile optime de temperatură prin extinderea metodelor de calcul variațional caracteristice sistemelor cu parametri concentrați. Robertson și Hanesian [2] determină profile optime ale temperaturii de reacție prin căutare directă asupra unor profile presupuse de aceeași formă cu cele obținute prin simularea unui reactor industrial. Wilson și Belanger [4], tratează problema conducerii optimale a reactorului de piroliză în regim nestaționar, cu un model simplificat, de natură semiempirică utilizînd „principiul minimului" al lui Pontriaghin. O structură de conducere complexă a reactoarelor de piroliză bazată pe algoritmi superiori, rezultată în urma unor vaste cercetări teoretice și experimentale ale proceselor de piroliză conduse de Froment [3], este propusă de către D'Hulster ș.a. [3] și implementată pe o instalație-pilot, dotată cu instrumentație completă de măsură și control și condusă de un calculator numeric.

Dr. ing. GRIGORE BOZGA, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Ing. MIHAI GEORGESCU, Combinatul Petrochimic — Pitești.

În această lucrare se determină regimul termic optim al unui reactor de piroliză a etanului, luîndu-se în considerație dinamica acestuia, provocată de fenomenul cocsării. Ca variabilă de comandă se utilizează temperatura suprafeței exterioare a peretelui reactorului, luîndu-se astfel în considerație evoluția în timp a capacității de transfer termic a peretelui pe măsura depunerii stratului de cocs. Pentru descrierea comportării reactorului, se utilizează un model analitic cvasistaționar, avîndu-se în vedere diferența mare între durata de operare continuă (~ 700 h) și durata de staționare a amestecului de reacție (~ 0,7 s).

Indicele de performanță al problemei analizate este producția de etilenă pe o perioadă de operare cuprinsă între două decocsări succesive ale reactorului.

Formularea problemei de conducere optimală

Comportarea reactorului este descrisă printr-un model matematic analitic, constituit din ecuațiile de bilanț masic, termic și de impuls, scrise în ipotezele larg acceptate ale modelului de circulație cu deplasare ideală a amestecului de reacție.

În ecuațiile de bilanț masic și termic:

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} + \frac{\partial (wC_j)}{\partial x} + V_{Rj} = 0 \quad j = 1,s \tag{1}$$

$$\frac{\partial (\rho C_p T)}{\partial t} + \frac{\partial (w\rho C_p T)}{\partial x} = \sum_{i=1}^{r} V_{Ri}(-\Delta H_{Ri}) + \frac{4}{d_t} K_T (T_{ext} - T) \tag{2}$$

derivatele în raport cu timpul se neglijează în concordanță cu ipoteza de pseudostaționaritate menționată. În plus, ecuațiile de bilanț masic (1) se aduc la forma variației gradelor de avansare în lungul reactorului, în general mai reduse la număr [8]:

$$\frac{\partial \zeta_{m,i}}{\partial x} = \frac{1}{\dot{D}_m} V_{Ri} \tag{3}$$

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\sum_{i=1}^{r} (-\Delta H_{Ri})\, V_{Ri} + \frac{4}{d_t} K_T (T_{ext} - T)}{\dot{D}_m C_p} \tag{4}$$

Ecuația de bilanț a impulsului se reduce la cea care reprezintă variația presiunii în lungul reactorului:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = -\lambda_f \frac{\dot{D}_m^2}{2\rho d_t}; \quad \lambda_f = 0{,}184\ R_e^{-0,2} \tag{5}$$

Căderea de presiune provocată de schimbările sensului de curgere la coturile serpentinei se neglijează, într-o primă variantă de lucru.

Pentru descrierea evoluției în timp a stratului de cocs se utilizează ecuația [10]:

$$\frac{\partial \delta_c}{\partial t} = \varphi \frac{M_c V_{Rc}}{4\rho_c} (d_{t_0} - 2\delta_c) \tag{6}$$

Condițiile la limită și inițiale asociate modelului:

$$\begin{aligned} x = 0,\ \forall\, t \in [0,\ t_f], \quad & \zeta_{m,i} = 0, \quad i = \overline{1,s} \\ & P = P_0(t) \\ & T = T_0 \\ t = 0,\ \forall\, x \in [0,\ L], \quad & \delta_c(x, 0) = 0 \end{aligned} \tag{7}$$

Pentru sistemul astfel descris, se pune problema determinării evoluțiilor temperaturii suprafeței exterioare a peretelui reactorului $T_{ext}(x,t) \leqslant T_{max}$, care conduce la o producție maximă în etilenă pe intervalul de operare de durată fixă $[o, t_f]$:

$$I = \int_0^{t_f} G_E \eta_E (L, t)\, dt \tag{8}$$

Pentru descrierea stoichiometriei procesului se utilizează modelul cinetic de tip molecular formulat de către S h a h [6] prezentat în tabelul 1.

Tabelul 1

MODELUL CINETIC

Reacția chimică	Energia de activare, k_{oi}	E_i/R, K
1. $C_2H_6 \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2$	$6{,}04 \cdot 10^{16} s^{-1}$	4 1274,5
2. $C_2H_6 \longrightarrow \frac{1}{2} C_2H_4 + CH_4$	$1{,}6 \cdot 10^{12} s^{-1}$	3 3724,3
3. $C_2H_4 \longrightarrow C_2H_2 + H_2$	$1{,}8 \cdot 10^{13} s^{-1}$	3 8254,4
4. $C_2H_2 \longrightarrow 2C + H_2$	$9{,}7 \cdot 10^{10} s^{-1}$	3 1207,5
5. $2C_2H_4 \longrightarrow C_4H_8$	$2{,}6 \cdot 10^{13} \frac{m^3}{kmol \cdot s}$	3 0200,8
6. $C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$	$9{,}26 \cdot 10^3 s^{-1}$	1 0721,3

Se introduc notațiile:

$$x_i = \zeta_{m,i},\ i = 1,6;\ x_7 = \frac{P}{P_{0(0)}};\ x_8 = \frac{T}{T_0};\ x_9 = \delta_c$$

$$u_{(x,t)} = \frac{T_{ext}(x,t)}{T_0};\ a_1 = \frac{\pi L}{4 D_m};\ a_2 = \frac{0{,}091 R D_m^{1,8} L T_0}{(\pi/4)^{1,8} P_{0(0)}^2}$$

$$a_3 = \frac{\pi d_t L}{D_m};\ a_4 = \frac{\pi L}{4 D_m T_0};\ b_{11} = \frac{t_f M_c \varphi P_{0(0)}}{4 \rho_c R T_0}; \tag{9}$$

$$b_1 = \frac{t_f M_c \varphi}{2 \rho_c};\ a_{11} = a_1 \frac{P_{0(0)}}{R T_0};\ a_1' = a_1 \frac{P_{0(0)}^2}{R^2 T_0^2};$$

$$p_{rt} = \frac{P_{0(0)}}{R T_0};\ z = \frac{x}{L};\ \tau = \frac{t}{t_f}$$

cu care ecuațiile modelului devin:

$$\frac{\partial x_1}{\partial z} = a_{11} d^2 k_1 \frac{x_7}{x_8} \left(y_5 - p_{rt} \frac{x_7}{x_8} \frac{y_1 y_4}{K_1} \right) = f_1(x_1, x_2, \ldots, x_9) \tag{10}$$

$$K_1 = \frac{1}{x_8} \cdot \frac{1}{R T_0} \exp \left(- \frac{17180{,}27}{T_0 x_8} + 16{,}16774 \right)$$

$$\frac{\partial x_2}{\partial z} = a_{11} d^2 k_2 \frac{x_7}{x_8} y_5 = f_2(x_1, x_2, \ldots, x_9) \tag{11}$$

$$\frac{\partial x_3}{\partial z} = a_{11} d^2 k_3 \frac{x_7}{x_8} y_4 = f_3(x_1, x_2, \ldots, x_9) \tag{12}$$

$$\frac{\partial x_4}{\partial z} = a_{11}\, d^2\, k_4 \frac{x_7}{x_8}\, y_3 = f_4(x_1, \ldots, x_9) \tag{13}$$

$$\frac{\partial x_5}{\partial z} = a_1'\, d^2\, \frac{x_7^2}{x_8^2}\, k_5 y_3^2 = f_5(x_1, \ldots, x_9) \tag{14}$$

$$\frac{\partial x_6}{\partial z} = a_1'\, d^2\, \frac{x_7^2}{x_8^2}\, k_6\, y_8\, y_{10} = f_6(x_1, \ldots, x_9) \tag{15}$$

$$\frac{\partial x_7}{\partial z} = -\, a_2\, \frac{x_8\, \eta_{am}^{0,2}}{x_7\, d^{4,8}\, M_{am}} = f_7(x_1, \ldots, x_9) \tag{16}$$

$$\frac{\partial x_8}{\partial z} = \frac{a_3\, K_T(x_9)\,(u - x_8) - a_4\, d^2 \sum_{i=1}^{2} (H\Delta_{Ri})\, V_{Ri}}{c_p} = f_8(x_1, \ldots x_9, u) \tag{17}$$

$$\frac{\partial x_9}{\partial \tau} = b_{11}\, \frac{x_7}{x_8}\, d\left(2\kappa_4 y_3 - k_7\, y_8\, y_{10}\, \frac{x_7}{x_8}\, p_{rt}\right) = f_9(x_1, \ldots x_9) \tag{18}$$

$$k_i = k_{0i} \exp\left(-\frac{E_i}{R T_0 x_8}\right) \tag{19}$$

În ecuaţia de bilanţ termic, se iau în consideraţie numai efectele termice ale primelor două reacţii, restul avînd o pondere neglijabilă [6].

În noile variabile, indicele de performanţă devine:

$$I = \int_0^1 G_E(\tau)\, \eta_E(1,\tau)\, d\tau, \tag{20}$$

în care:

$$\eta_E(1,\tau) = \frac{1}{g_{05}} \sum_{i=1}^{6} \nu_{i4}\, x_i(1,\tau)$$

indicii 4 şi 5 referindu-se la etenă şi, respectiv, etan.

Soluţionarea problemei

Determinarea evoluţiilor în spaţiu şi timp ale temperaturii exterioare, ce asigură maximizarea indicelui de performanţă (8), este posibilă aplicînd metoda propusă de R a y [9], particularizată pentru această categorie de probleme în [11]. Conform acestei metode, comenzile se îmbunătăţesc iterativ, conform relaţiei:

$$u_{(z,\tau)}^{(k+1)} = u_{(z,\tau)}^{(k)} + \varepsilon_0 \frac{\partial H_{(z,\tau)}^{(k)}}{\partial u} \tag{21}$$

în care:

$$H = \sum_{i=1}^{9} p_i f_i(x_1, x_2, \ldots x_9, u) \tag{22}$$

$$\frac{\partial H}{\partial u}(z, \tau) = \frac{a_3}{c_p} K_T(x_9)\, p_8 \tag{23}$$

Determinarea variabilei adjuncte p_8 este posibilă prin soluţionarea sistemului de ecuaţii adjuncte:

$$\frac{\partial p_i}{\partial z} = -\sum_{j=1}^{9} \left(p_j \frac{\partial f_j}{\partial x_i}\right), \quad i = 1,9 \tag{24}$$

cu condiţiile la limită şi finale:

$$z = 1$$

$$\tau \in [0,1] \quad P_i(1,\tau) = \frac{\partial G_2}{\partial x_i(1,\tau)}, \quad i = 1,8$$

$$\tau = 1, \; z \in [0,1], \; P_9(z,1) = 0; G_2 = G_E(\tau)\, \eta_E(1,\tau) \tag{25}$$

Ecuaţiile diferenţiale de stare şi adjuncte (10) — (18) şi (24) se soluţionează numeric prin metoda caracteristicilor şi algoritmul Runge Kutta IV, utilizînd 50 de paşi pe coordonata z şi 20 de paşi pe coordonata τ.

Într-o primă variantă a acestui studiu s-a propus ca singur obiectiv determinarea evoluţiei optime în spaţiu şi în timp a temperaturii exterioare, menţinînd restul parametrilor de operare constanţi în timp. Excepţie face presiunea de intrare, care este crescută progresiv în timp, astfel încît la ieşire să fie menţinută o valoare constantă.

Iteraţiile de calcul al comenzii optime se iniţiază cu evoluţiile temperaturii exterioare ce corespund menţinerii în timp a unui profil de flux termic constant publicat de către S u n d a r a m şi F r o m e n t [5] (fig. 1). Iteraţiile de îmbunătăţire a comenzii se repetă pînă la obţinerea unei convergenţe acceptabile a indicelui de performanţă sau violarea unei restricţii impusă temperaturii peretelui sau presiunii de intrare.

Valorile parametrilor constructivi şi de operare ai reactorului utilizate în calcule sînt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

CARACTERISTICI CONSTRUCTIVE ŞI DE OPERARE ALE REACTORULUI

Denumire	Simbol	Valoare
Lungimea reactorului, m	L	110
Diametrul interior al reactorului, m	d_{t0}	0,105
Grosimea peretelui metalic, m	δ_p	0,009
Raza de curbură a serpentinei, m	r_b	0,19
Lungimea unui tronson, m	l_t	6,3
Debitul de etan alimentat, kg/s	G_E	0,7
Raportul abur: hidrocarbură		0,3
Temperatura de alimentare, K	T_0	923
Presiunea iniţială în alimentare, atm	$P_{0(0)}$	3,5
Durata de operare, h	t_f	760
Temperatura exterioară maximă admisă, K	T_{max}	1323
Fracţia de cocs depus,	φ	0,1
Conductivitatea termică a cocsului, kcal/mhK	λ_c	5,54
Conductivitatea termică a peretelui, kcal/mhK	λ_p	23,1
Densitatea stratului de cocs, kg/m³	ρ_c	1600

Proprietăţile fizice ale amestecului de reacţie şi datele termodinamice necesare calculului sînt cele propuse în lucrările [7] şi [12].

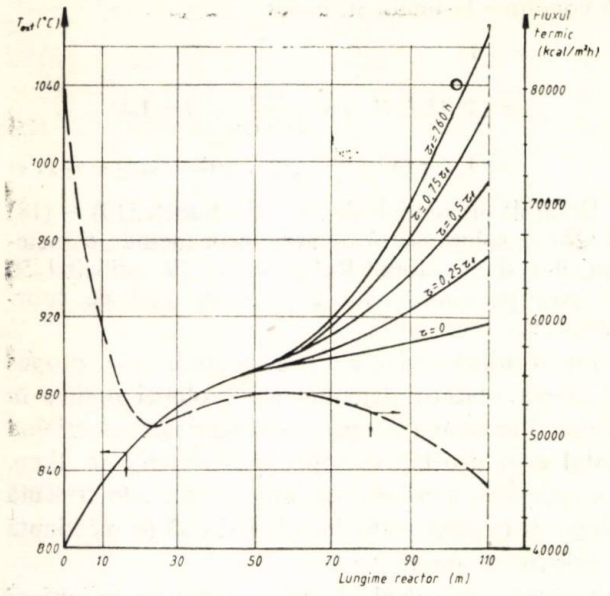


Fig. 1. Valorile inițiale ale comenzii (asigură profilul de flux termic reprezentat în figură, constant, în timp).

Rezultate obținute

Rezultatele simulării în varianta de inițiere a calculului comenzii optime, considerată de referință, întrucît este cea caracteristică unei operări uzuale a reactoarelor industriale [5], sînt prezentate sub formă grafică în figurile 2 ÷ 6.

Evoluțiile temperaturii exterioare (fig. 1) sînt puternic crescătoare pe ultima porțiune a reactorului, ca urmare a grosimii mai mari a cocsului pe această porțiune (fig. 2).

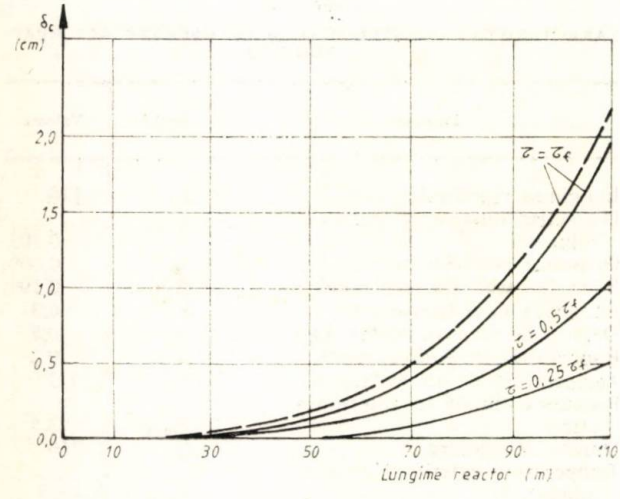


Fig. 2. Evoluția în spațiu și timp a grosimii stratului de cocs.
——— comanda inițială; — — comanda optimă

Grosimea maximă a stratului de cocs, rezultată după o durată de operare de 760 h, este de aproximativ 1,8 cm, în concordanță cu rezultatele publicate de S u n d a r a m [5].

Evoluțiile corespunzătoare ale valorilor coeficientului global de transfer termic sînt prezentate în figura 3. Ca urmare a depunerii cocsului, coeficientul global scade în timp pe ultima porțiune, ceea ce

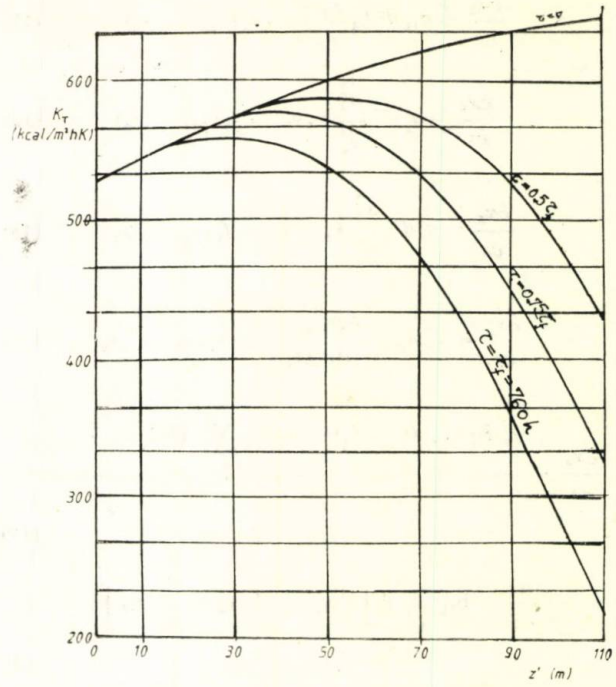


Fig. 3. Evoluția în timp și spațiu a coeficientului global de transfer termic.

duce la apariția unui maxim în evoluția acestuia în lungul reactorului. Acest maxim se caracterizează prin valori descrescătoare în timp și se deplasează pe măsură ce se depune cocsul, spre punctul de alimentare.

Conversia etanului și randamentul în etilenă au o ușoară tendință de reducere în timp, ca urmare a micșorării volumului de reacție și, în consecință, a duratei de staționare (fig. 4).

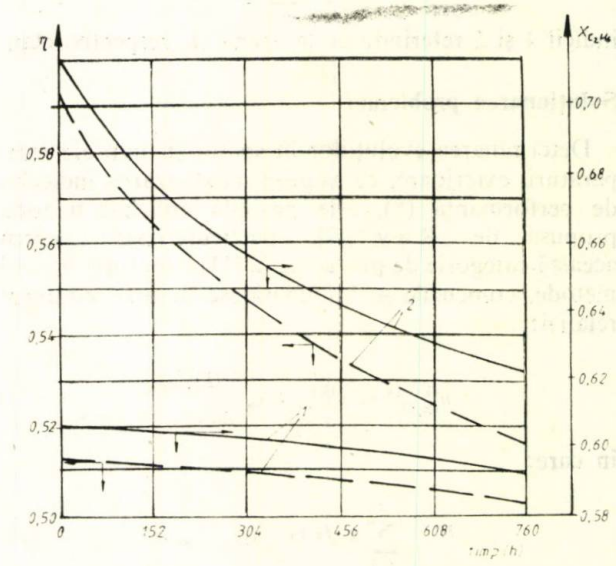


Fig. 4. Evoluțiile în timp ale conversiei etanului ($X_{C_2H_6}$) și randamentului în etilenă (η):
1 — comenzi inițiale; *2* — comenzi optime.

Comenzile optime obținute prin aplicarea metodei de calcul menționate sînt prezentate în figurile 5 și 6.

Iterațiile de îmbunătățire a comenzii (21) s-au efectuat cu pasul constant $\varepsilon_0 = 5 \cdot 10^{-3}$. Drept criteriu de oprire a calculului iterativ s-a impus atingerea, fie

a temperaturii maxime admise de 1050°C a suprafeței exterioare, fie a unei presiuni-limită de intrare de 5,5 atm. Pentru datele constructive și de operare considerate în lucrare, s-au obținut după 6 iterații de calcul evoluțiile temperaturii exterioare prezentate în figura 5, ce corespund unei presiuni-limită de intrare la momentul final, de 5,5 atm.

După cum se poate constata, creșterea producției de etilenă comparativ cu cea din simularea de referință se obține „forțînd" regimul termic, însă nu în același mod pe întreaga perioadă de operare. La începutul acesteia, cînd reactorul este decocsat, creșterea maximă a fluxului termic este avantajoasă pe ultima porțiune, pentru a se evita descompunerea etenei formate și pentru a beneficia de valorile mai ridicate ale coeficientului global de transfer termic pe această porțiune. Pe măsură ce reactorul se cocsează, creșterea temperaturii suprafeței exterioare față de cea rezultată din simularea de referință se deplasează în timp, dinspre ieșire înspre intrarea reactorului. Aceste zone coincid cu cele în care coeficientul global de transfer termic are valori maxime (fig. 5).

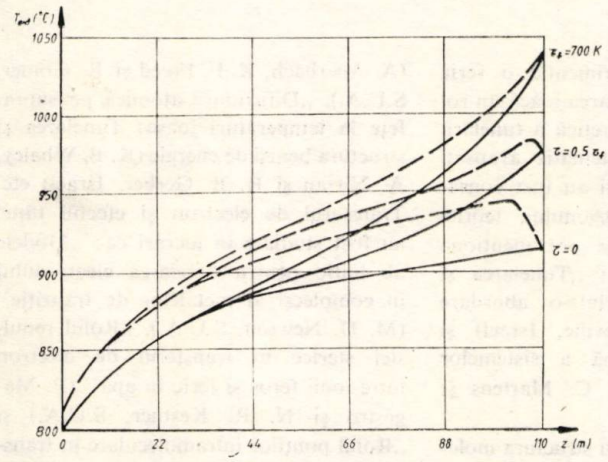


Fig. 5. Evoluția optimă a temperaturii suprafeței exterioare a peretelui reactorului:
——— traiectorii inițiale; — — — traiectorii optime.

În acest mod, profilul fluxului termic în lungul reactorului se modifică în timp, în modul ilustrat în figura 6.

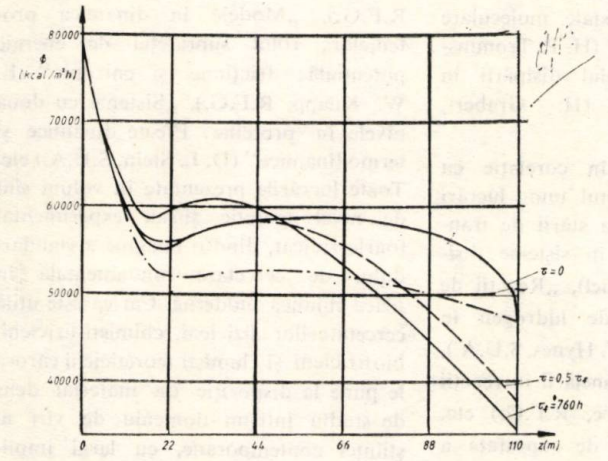


Fig. 6. Profile de flux termic:
— — inițiale ——— optime.

Debitul caloric furnizat amestecului (proporțional cu aria de sub curba profilului de flux termic) este maxim la începutul operării, după care descrește în timp, ajungînd ca la sfîrșitul perioadei de operare să fie de același ordin de mărime cu cel din simularea de referință, însă cu o altă distribuție.

Randamentul în etilenă (fig. 4) este superior celui din simularea de referință, pe toată durata operării, diferența reducîndu-se în timp, astfel încît la momentul final să devină neglijabilă.

Producția instalației crește în acest mod cu aproximativ 7%, față de cea din simularea de referință.

De subliniat că, din modul în care este definită problema de conducere optimală, indicele de performanță crește continuu odată cu creșterea temperaturii suprafeței exterioare a peretelui.

O perfecționare a formulării indicelui de performanță prin includerea în expresia acestuia a consecințelor intensificării fenomenului de cocsare ar duce la rezultate îmbunătățite.

Chiar și în formularea prezentată, însă, rezultatele indică cel puțin calitativ un mod mai avantajos de modificare în timp a regimului termic al reactorului, comparativ cu cel de intensificare a regimului termic numai pe ultima porțiune a acestuia, practicat în mod curent. Implementarea în practică a acestor rezultate este posibilă la cuptoare de piroliză cu camera de radiație secționată, care permit redistribuirea spațială a debitului caloric furnizat amestecului de reacție.

CONCLUZII

Evoluția în timp a regimului termic al reactoarelor de piroliză afectează într-o măsură importantă performanțele acestora și este puternic dependentă de fenomenul de cocsare. În lucrare, s-a studiat evoluția regimului termic ce conduce la maximizarea producției de etilenă a unui reactor de piroliză a etanului, pe o perioadă fixă de operare. Rezultatele indică posibilitatea creșterii producției de etilenă prin deplasarea zonei de intensificare a fluxului termic dinspre porțiunea finală spre cea mediană, pe măsură ce cocsarea progresează. Aceasta este în concordanță cu deplasarea zonei de maxim a coeficientului global de transfer termic, ce are loc în același mod.

Notații

C_j	— concentrația molară a speciei j
v_{Rj}	— viteza de reacție raportată la specia j
w	— viteza de curgere a amestecului de reacție
ρ, C_p	— densitatea și căldura specifică ale amestecului de reacție
v_{Ri}, ΔH_{Ri}	— viteza echivalentă și variația de entalpie ale reacției chimice i
K_T	— coeficientul global de transfer termic
T_{ext}	— temperatura suprafeței exterioare a peretelui
ζ_{mi}	— gradul molar de avansare al reacției i
$\dot{D}_m$	— fluxul masic al amestecului de reacție
λ_f	— factor de frecare
M_c	— masa atomică a carbonului
V_{Rc}	— viteza globală de formare a cocsului
δ_c	— grosimea stratului de cocs
η_E	— randamentul de transformare a etanului în etilenă
x, t	— coordonate dimensionale de lungime, respectiv timp

Bibliografie

1. JACKMAN, A. şi ARIS, R., Proc. 4th European Symp. Chem. Reaction Eng, Brussels, 1968.
2. ROBERTSON, W. şi HANESIAN, D., Ind. Engng. Chem., Proc. Des. Dev. 14, 1975, p. 216.
3. D'HULSTER, F. M., van CAUWEMBERGHE, A. R., van DAMME, P. S. şi FROMENT, G. F., IFAC/IFIF Conf., Düsseldorf, 1980.
4. WILSON, J. şi BELANGER, P., IEEE Trans. AC — 17, 1972, p. 756.
5. SUNDARAM, K. M., van DAMME, P. S. şi FROMENT, G. F. AIChE J., 27, 1981, p. 946.
6. SHAH M. J., Ind. Engng. Chem., 59, 1967, p. 70.
7. MIHAIL R. şi WOINAROSCHY, A., Rev. Chim, (Bucureşti) **24**, 1973, p. 344.
8. MIHAIL R. şi MUNTEAN O., ,,Reactoare chimice'', Ed. Didactică şi Pedagogică, 1984.
9. RAY, W. H. şi SZEKELY, J., ,,Process Optimization'', Wiley Interscience Publisching, 1973.
10. MIHAIL, R., BOZGA, G., ISOPESCU, A. şi GEORGESCU, M., Rev. Chim. Bucureşti, 34, 1983, p. 517.
11. BOZGA, G. şi MIHAIL, R., Rev. Chim (Bucureşti), **38**, nr. 3, 1987, p. 230.
12. * * * API, Technical Data Book, Petrol, Refining, 3-rd edition.

Intrat în redacţie: 22.V.1986

Bibliografie

la articolul: C. RADU, ,,Determinarea duratei optime de utilizare a catalizatorului prin aplicarea programării dinamice în conducerea proceselor chimice'', de la p. 416.

1. MIHAIL, R şi MUNTEAN, O. ,,Reactoare chimice'', Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983, p. 359.
2. DENNY, P. J. şi TWIGG M. V., în ,,Catalyst Deactivation, Proceedings of the International Symposium'', Antwerp, 1980, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, 1980, p. 577.
3. HOFFMANN, U. şi HOFMANN, H. ,,Einführung in die Optimierung'', Schwetzinger Verlagsdruckerei, Schwerzingen, 1971, p. 58.
4. RADU, C., Comunicare la Simpozionul de ingineria sistemelor şi cibernetică industrială, I.P.B., 1977.

Intrat în redacţie: 29.XII.1986

recenzii

* * * Tunneling: **Tunelarea.** Editori J. Jortner şi B. Pullman, Procedings of the 19th Ierusalem Symposium on Quantum Chemistry and Biochemistry, Ierusalem, Israel, May 5—8, 1986 — D. Reidel Publ. Co., Dordrecht, Holland, 1986, 425 pag.

În acest volum, cel de-al 19-lea în serie, sînt reunite lucrările prezentate la simpozionul din 1986, care a avut loc la Ierusalim (Israel), în domeniul chimiei cuantice şi biochimiei. Simpozionul are loc în fiecare an, subiectul ales fiind de această dată referitor la efectul tunel în chimia cuantică. Domeniul este interdisciplinar şi de interes pentru fizicieni, chimişti şi biologi.

După cum se menţionează de către editori, în prefaţă, tema principală a fost ,,construirea unui cadru conceptual pentru elucidarea naturii efectului tunel în fizica cuantică şi biologică''. S-au urmărit, în special, manifestările şi implicaţiile fenomenelor de tunelare în diverse domenii ca: structură moleculară şi spectroscopie, dinamică chimică, reactivitate chimică la temperaturi scăzute, dinamica proceselor de suprafaţă, transferul de proton şi transferul de electron. În legătură cu procesele biologice, s-au discutat relaţiile între efectul tunel şi procesele primare în fotosinteză, fenomene de tunelare în biomolecule şi stări de tunelare în proteine.

Tunelarea (efectul tunel) este definită ca transferul printr-o barieră de energie potenţială şi este un fenomen cuantic în care atît bariera cît şi particula penetrantă sînt de interes special. Au fost puse în evidenţă experimental o serie de procese, în care tunelarea joacă un rol important. Tratarea teoretică a tunelării foloseşte un aparat matematic avansat. Astfel o serie de lucrări au fost consacrate în cadrul simpozionului, teoriei generale a tunelării. Se pot menţiona în acest sens lucrările: ,,Tunelarea şi tunelarea dinamică printr-o abordare algebrică'' (R. D. Levine, Israel) şi ,,Cuantificarea uniformă a sistemelor multidimensionale'' (C. C. Martens şi G. S. Ezra, S.U.A.).

Efectul tunel în relaţie cu structura moleculară şi spectroscopia a fost abordat în lucrări ca: ,,Efectul John-Teller în molecule izolate'' (C. Cossart-Magos, Franţa), ,,Drumuri de reacţie şi suprafeţe pentru reacţiile de transfer ale atomului de hidrogen în molecule poliatomice'' (W. H. Miller, S.U.A.), ,,Studii optice ale proceselor de transfer de proton la temperaturi joase în cristale moleculare cu legături de hidrogen'' (H. P. Trommsdorff, Franţa), şi ,,Rolul disipării în tunelarea cuantică'' (H. Grabert, R.F.G.).

Reactivitatea chimică în corelaţie cu tunelarea a fost subiectul unor lucrări ca de exemplu: ,,Teoria stării de tranziţie pentru tunelarea în sisteme disipative'' (E. Pollak, Israel), ,,Reacţii de tunelare a atomului de hidrogen în soluţie'' (D. P. Ali şi J. T. Hynes, S.U.A.), ,,Aspecte practice ale tunelării în reacţii unimoleculare'' (J. Troe, R.F.G.) etc. Tunelarea şi procesele de suprafaţă a constituit subiectul următoarelor lucrări: ,,Tunelarea în difuziunea pe suprafeţe'' (A. Auerbach, K. F. Freed şi R. Gomer, S.U.A.), ,,Difuziunea atomică pe suprafeţe la temperaturi joase: Tunelarea şi structura benzii de energie (K. B. Whaley, A. Nitzan şi R. B. Gerber, Israel) etc. Transferul de electron şi efectul tunel au fost studiate în lucrări ca: ,,Modele ab initio pentru tunelarea electronului în complecşi ai metalelor de tranziţie'' (M. D. Newton, S.U.A.), ,,Rolul repulsiei sterice în transferul de electron între ionii feros şi feric în apă'' (P. Magestro şi N. R. Kestner, S.U.A.) şi ,,Rolul punţilor intramoleculare în transferul de electron în sisteme donor/acceptor'' (H. Heitele, M. E. Michel-Beyerle, P. Finckh şi W. Rettig, R.F.G.) etc. Implicaţia efectului tunel în procese biologice a constituit obiectul unor lucrări, ca de exemplu: ,,Dezordinea structurală în mioglobină la temperaturi scăzute'' (F. Parak şi H. Hartmann, R.F.G.), ,,Modele în dinamica proteinelor; rolul suprafeţei de energie potenţială; fricţiune şi entropie'' (E. W. Knapp, R.F.G.), ,,Sisteme cu două nivele în proteine: Efecte dinamice şi termodinamice'' (D. L. Stein, S.U.A.) etc. Toate lucrările prezentate în volum sînt de nivel teoretic şi/sau experimental foarte ridicat, dînd o imagine a standardului de cercetare fundamentală în fizica chimică modernă. Cartea este utilă cercetătorilor fizicieni, chimişti-fizicieni, biofizicieni şi chimişti teoreticieni cărora le pune la dispoziţie un material dens de studiu într-un domeniu de vîrf al ştiinţei contemporane, cu largi implicaţii interdisciplinare.

D. GEANĂ

PAUL VASILESCU
IULIANA VOIN
CARMEN IACOB

Spălarea cablului poliacrilonitrilic utilizînd radiotasori

C.Z.: 678.745.32.06

Se prezintă o metodă de studiu al spălării cablului poliacrilonitrilic pentru îndepărtarea dizolvantului de filare, utilizînd radiotrasorii. Metoda prezentată are avantajul investigării unui număr mare de probe nedistructive, pentru fiecare fază a fluxului tehnologic. Rezultatele prelucrate statistic au furnizat informaţii privind funcţionarea instalaţiei filare-spălare.

This paper presents a method which uses radiotracers for the removal of the spinning solvent from a polyacrylonitrile cable. This method has the advantage of studying a great number of non-destructive samples prelevated on every stage of the process. The statistically processed results gave information regarding the spinning-washing equipment.

Описывается метод изучения промывки полиакрилонитрильных кабелей для удаления растворителя прядения, используя радиоиндикаторы. Представленный метод имеет преимущество неразрушающего изучения большого числа образцов, для каждой фазы технологической схемы. Статистически обработанные результаты дали информации о работе прядильно-промывочной установки.

Folosirea izotopilor radioactivi ca trasori necesită marcarea sistemului de studiat cu un radioelement [1,2] şi se bazează pe principiul că prezenţa lor poate fi detectată cu o mare sensibilitate, iar desfăşurarea unui proces se poate urmări cu uşurinţă [3].

Spălarea firelor sintetice este faza în care se urmăreşte îndepărtarea completă a dizolvantului de filare sau a produselor de coagulare, înglobate în firele etirate. O spălare incompletă duce la obţinerea unor fibre necorespunzătoare, deoarece, la tratamentele termice ulterioare, filamentele se pot dizolva sau gonfla în urmele de dizolvanţi, lipindu-se între ele [4].

Literatura de specialitate descrie utilizarea izotopilor radioactivi în industria detergenţilor pentru a studia eficacitatea de spălare [5—10].

Această lucrare prezintă rezultatele cercetărilor experimentale referitoare la gradul de spălare a cablului poliacrilonitrilic şi funcţionarea instalaţiei de spălare, utilizînd tehnica radiotrasorilor. Informaţiile au fost deduse din prelucrarea statistică a măsurătorilor de activitate, calculul statistic realizînd un control asupra exactităţii diferitelor determinări [11, 12].

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Cablul poliacrilonitrilic a fost obţinut prin dizolvarea polimerului (poliacrilonitril) într-o soluţie 87% carbonat de etilenă şi filarea soluţiei polimerice în 18% carbonat de etilenă.

Chim. PAUL VASILESCU şi chim. IULIANA VOIN, ICECHIM—Bucureşti.
Ing. CARMEN IACOB, Centrul de Cercetări Fibre Chimice—Săvineşti.

Extracţia dizolvantului (carbonat de etilenă) din cablul de fire s-a realizat cu apă caldă la 65—70°C, utilizînd sistemul de circulaţie în contracurent, în patru spălătoare industriale consecutive, fiecare avînd circa trei metri lungime, totalizînd un traseu al cablului de 65 m. Ultimul spălător a primit apă proaspătă demineralizată.

Nivelul iniţial de carbonat de etilenă şi carbonatul de etilenă rezidual din cablul de fire poliacrilonitrilice au fost evidenţiate prin marcarea sistemului (soluţie carbonat de etilenă 87%) cu radioelementul ^{24}Na, sub formă de clorură de sodiu 5%, şi înregistrarea scintilaţiilor emise (activitate) utilizînd cupluri: sonde cu cristale scintilatoare (NaI activată cu Tl) — sisteme electronice de numărare tip 20 026 — R.D.G.

Au fost prelevate cîte 25 de eşantioane consecutive de cablu poliacrilonitrilic, în mişcare, la ieşirea din următoarele secţiuni distincte: etirare umedă, spălătoarele 1—4, cuva de avivare, pentru care timpul de înregistrare a activităţii a fost de 30 s. De asemenea, au fost prelevate eşantioane a 5 ml soluţie din apele de spălare, la interval de 1 h, pentru care timpul de înregistrare a activităţii a fost de 1 min.

Datele experimentale au permis calculul mediei aritmetice a gradului de spălare a cablului poliacrilonitrilic, $\overline{m}$, exprimat în unităţi de activitate — impulsuri/unitatea de timp), a dispersiei s^2, a abaterii standard σ şi a coeficientului de variaţie *c.v.*

Gradul de spălare a fost exprimat prin concentraţia de dizolvant de filare rămas în fir după spălare.

Eficiența spălării reprezintă procentul din concentrația inițială de dizolvant de filare îndepărtat prin spălare.

S-a urmărit, de asemenea, determinarea uniformității spălării, măsurînd concentrația dizolvantului de filare pe eșantioane de fir de lungime constantă.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Pentru determinarea uniformității de spălare a cablului poliacrilonitrilic s-a calculat o varianță etalon (pornind de la serii de 25 de măsurători pe același eșantion) a aparatelor de măsură și s-a comparat cu varianța fiecărei serii de 25 de prelevări consecutive de cablu poliacrilonitrilic pe fază, aplicînd testul Fisher. În toate secțiunile de prelevare a probelor — etirare umedă, spălătoare 1—3 cuvă, de avivare — testul Fisher este tot timpul semnificativ (prag de semnificație $\alpha = 5\%$, $\nu = 24$), ceea ce demonstrează că spălarea cablului poliacrilonitrilic este neuniformă.

În continuare, se prezintă aplicarea acestui test pe toate fazele tehnologice în care firul este încărcat cu solvent.

a. Etirare umedă

În tabelul 1, se prezintă rezultatele determinărilor de activitate pe 25 de eșantioane.

Tabelul 1

NIVEL DE ACTIVITATE, $\overline{m}$, ȘI UNIFORMITATEA DEPUNERII CARBONATULUI DE ETILENĂ LA IEȘIREA DIN ETIRARE UMEDĂ

Factori statistici	Cuplul 1 măsurare	Etirare umedă
m, imp./30 s	3 390	4 221
s^2	193	671
σ	13	25
$c.v.$	0,0041	0,0499

Valorile de activitate ale eșantioanelor de cablu poliacrilonitrilic, prelevate la ieșirea din etirare umedă, indică stabilirea unui echilibru al procesului de spălare după 30—35 min, iar uniformitatea depunerii de carbonat de etilenă este de 95%.

b. Spălătoarele 1—4

Tabelul 2 prezintă parametrii statistici calculați din măsurătorile de activitate ale firului la ieșirea din spălătoare.

Din tabelul 2, rezultă că spălătoarele spală diferit și neuniform cablul poliacrilonitrilic. Spălătorul 1 spală cea mai mare cantitate de carbonat de etilenă existentă pe fir (690 imp./30 s la ieșire, față de 4 221 imp./30 s la intrare), cu o eficiență de spălare de 83,65% (tabelele 2 și 3), dar cel mai neuniform (88,35%). Uniformitatea spălării se îmbunătățește pe măsură ce cablul poliacrilonitrilic trece dintr-un spălător în altul (de la 88,65 la 97%).

Spălătorul 4 nu contribuie la modificarea spălării cablului poliacrilonitrilic: activitatea la intrarea în spălătorul 4 nu diferă de activitatea la ieșire, iar testul Fisher, prag de semnificație $\alpha = 5\%$, $\nu = 24$, aplicat dispersiilor probelor din spălătoarele 3 și 4 dă $F_{3,4} = 1,5 < 1,98$.

Tabelul 3 prezintă eficiența de spălare în această fază.

Tabelul 3

Etirare umedă	Spălătoare			
	1	2	3	4
Activitate, imp./30 s	690	517	392	426
4 221				
Eficiența de spălare, %	83,65	25,07	17,60	0

Eficiența spălării, prezentată în figura 1, are o scădere exponențială.

Valorile de activitate a eșantioanelor prelevate din apele de spălare indică, la interval de o oră de la debutul procesului, un echilibru deja atins (fig. 2).

Concentrația carbonatului de etilenă în apele de spălare, prezentată în figura 1, scade exponențial, ca și eficiența spălării cu numărul spălătoarelor.

Nivelul de activitate în apele de spălare din spălătorul 4 (o imp./min) semnifică ineficiența acestuia în spălarea cablului poliacrilonitrilic.

Tabelul 2

NIVEL DE ACTIVITATE, $\overline{m}$ ȘI UNIFORMITATEA DEPUNERII CARBONATULUI DE ETILENĂ LA IEȘIREA DIN SPĂLĂTOARE

Factori statistici									
aparate de măsură					spălătoare				
	$\overline{m}$, imp./30 s	s^2	σ	$c.v.$		$\overline{m}$, imp./30 s	s^2	σ	$c.v.$
Cuplul 1 măsurare	3 390	193	13	0,0041	spălător 1	690	28 280	568	0,1165
					spălător 2	517	2 167	46	0,0900
Cuplul 2 măsurare	3 130	129	11	0,0035	spălător 3	392	255	15	0,0407
					spălător 4	426	164	12	0,0301

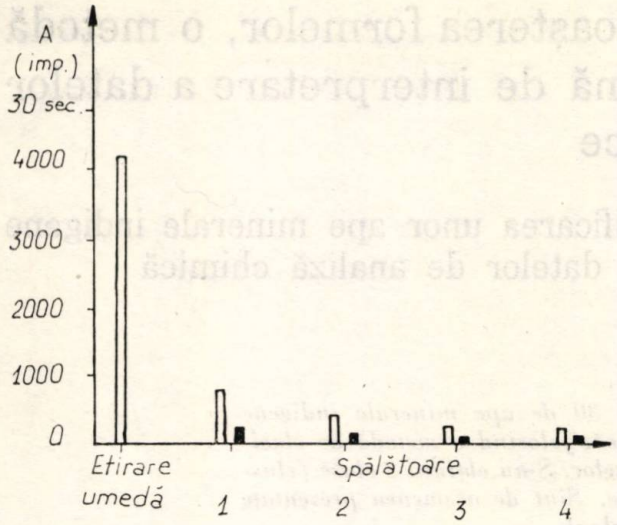


Fig. 1. Spălarea cablului poliacrilonitrilic:
□ — eficiența spălării; ■ — carbonat de etilenă în apele de spălare

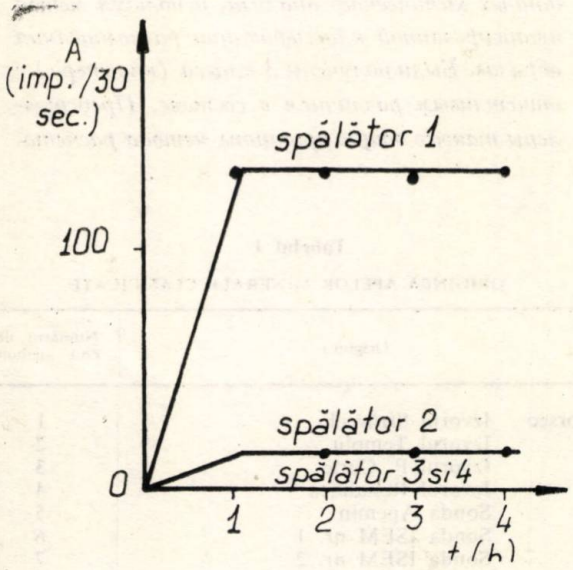


Fig. 2. Atingerea echilibrului procesului în apele de spălare.

c. Avivarea cablului poliacrilonitrilic

În tabelul 4, se prezintă valorile aceloraşi parametri pentru măsurătorile făcute la ieşirea din baia de avivare.

Nivelele de activitate înregistrate pe eşantioanele prelevate la ieşirea din spălătorul 4, de referinţă, şi

Tabelul 4

NIVEL DE ACTIVITATE, $\bar{m}$ ŞI UNIFORMITATEA DEPUNERII CARBONATULUI DE ETILENĂ LA IEŞIREA DIN AVIVARE

Factori statistici	Spălător 4	Avivare
$\bar{m}$, imp./30 s	426	421
s^2	164	90
σ	12	9
c.v.	0,0301	0,0223

cuva de avivare a cablului poliacrilonitrilic (426, 421 imp./30 s, respectiv) şi rezultatul testului Fisher aplicat dispersiilor probelor celor două poziţii ($F_{4,\ avivare} = 1{,}08 < 1{,}98$), duc la concluzia că operaţia de avivare nu aduce modificări în spălarea cablului poliacrilonitrilic.

Determinările efectuate au arătat că, în acest procedeu de spălare, spălătoarele 1—3 lasă în fir 10,47% din carbonatul de etilenă existent iniţial. Această cantitate rămîne nemodificată, nefiind extrasă în spălătorul 4 şi în baia de avivare.

CONCLUZII

Utilizarea trasorilor radioactivi în studiul spălării cablului poliacrilonitrilic este superioară metodelor clasice (standardizate), deoarece permite investigarea nedistructivă a unui număr foarte mare de probe pe parcursul diverselor faze ale fluxului tehnologic.

Prelucrarea statistică a rezultatelor a dus la obţinerea unor informaţii cu privire la funcţionarea instalaţiei de spălare, oferind date asupra cantităţii de carbonat de etilenă rămas în fir după spălare şi eficienţei de spălare pe fiecare fază.

Bibliografie

1. BRODA, E. şi SCHÖNFELD, T., „The Technical Application of Radioactivity", I, Pergamon Press, London, Oxford, 1966.
2. SHEPPARD, C. W., „Basic Principles of the Tracer Method", J. Wiley, New York, 1962.
3. BUNUŞ, F., „Izotopii radioactivi", Ed. Ştiinţifică, Bucureşti, 1970.
4. LUPU, A. şi BOSICĂ, S., „Fibre sintetice, chimie şi tehnologie", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1966.
5. TOMLINSON, F., Jr., BILLICA, H. R., şi GRINDSTAFF, T. H., Textile Res. J., 36, nr. 2, 1966, p. 99.
6. TOMLINSON, F., Jr., BILLICA, H. R. şi SLOAN, C. K., Textile Res. J., ian. 1966, p. 7.
7. OBENDORF, S. K., NAMASTE, Y. M. N., şi DURNHAM, D. J., Textile Res. J., iun. 1983, p. 375.
8. OBENDORF, S. K. şi KLEMASH, N. A., Textile Res. J., 52, 1982, p. 434.
9. GORDON, B. E., J. Amer. Oil. Chem. Soc., 45, 1968, p. 367.
10. GORDON, B. E., şi CURTIS, R. M., Anal. Chem., 40, 1968, p. 1 486.
11. CEAUŞESCU, D., „Utilizarea statisticii matematice în chimia analitică", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1982.
12. GLÜCK, A., „Metode matematice în industria chimică", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1971.
13. VIDAL, J. P., L'Industrie Textile, nr. 954, 1967, p. 93.

Intrat în redacţie: 5.XII.1986

DUMITRU DUMITRESCU
LADISLAU KÉKEDY

Recunoașterea formelor, o metodă modernă de interpretare a datelor analitice

II. Clasificarea unor ape minerale indigene pe baza datelor de analiză chimică

C.Z.: 543.01 : 663.64

Se prezintă rezultatele clasificării a 30 de ape minerale indigene pe baza a 8 date de analiză chimică, folosind o metodă de clasificare nuanțată de recunoaștere a formelor. S-au obținut 3 clase (clustere) cu diferențe nete în compoziție. Sînt de asemenea prezentate principiile generale ale metodei de calcul.

The results of the classification of 30 indigeneous mineral waters are presented, using a fuzzy clustering method of pattern recognition. Eight chemical analysis data were considered for each water, 3 clusters with distinct differences in chemical composition being obtained. The general characteristics of the calculation method are also presented.

Приводятся результаты классификации 30 румынских минеральных вод на основе 8-ми данных химического анализа, используя метод нюансированной классификации распознавания образав. Были получены 3 класса (кластера) с отчетливым различием в составе. Представлены также общие принципы метода расчета.

În ultimii ani, tehnicile de recunoaștere a formelor (pattern recognition), au fost aplicate și la interpretarea datelor de analiză chimică [1]. În prezentul studiu, autorii au încercat să aplice această metodă la clasificarea unor ape minerale din țara noastră, pe baza compoziției chimice. După cunoștințele autorilor, metoda nu a fost aplicată în asemenea scopuri. Pentru aceasta, s-a ales un număr de 30 de ape minerale din trei regiuni geografice diferite, și anume: Borsec, Geoagiu și Buziaș. Alegerea a fost făcută pe criteriul ca buletinele de analiză să conțină date referitoare la aceiași constituenți, și anume: CO_2, HCO_3^-, Cl^-, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Na^+ și la mineralizarea totală. Din datele de analiză referitoare la conținutul de ioni de Ca^{2+}, Mg^{2+} și Fe^{2+}, a fost calculată duritatea totală (în grade germane) a apelor respective. Aceste date referitoare la duritate nu au fost considerate la calculele de clasificare, ele servind doar la caracterizarea claselor (clusterilor) obținute. Pentru identificare, fiecare apă a primit un număr de cod (tabelul 1). Compoziția apelor minerale clasificate este dată în tabelul 2 [2]. S-a considerat că numărul de 30 de ape este suficient de mare pentru ca metodele de calcul să dea rezultate concludente același lucru fiind valabil și în ceea ce privește numărul de 8 componenți considerați. Pentru orientare s-au efectuat calcule de clasificare luîndu-se în considerare și un număr mai redus de componenți, omițînd pe rînd componenții prezenți în cantități mari, și anume: mineralizarea totală (calcule cu 7

Tabelul 1

ORIGINEA APELOR MINERALE CLASIFICATE

Originea		Numărul de cod atribuit
Borsec	Izvorul Străvechi	1
	Izvorul Templu	2
	Izvorul P. Curie	3
	Izvorul Republica	4
	Sonda Apemin	5
	Sonda ISEM nr. 1	6
	Sonda ISEM nr. 2	7
	Sonda ISEM nr. 3	8
	Sonda ISEM nr. 4	9
	Izvorul ape minerale care se îmbuteliază	10
	Izvorul Bălcescu	11
	Izvorul Caprelor	12
	Izvorul Cloșca	13
	Izvorul Crișan	14
	Izvorul Horia	15
	Izvorul Kossuth nr. 1	16
	Izvorul Kossuth	17
Sîncrăieni-Ciuc	Perla Harghitei	18
Buziaș	Izvorul Anton 1	19
	Sonda IBF 3	20
	Sonda 23 August	21
	Sonda SMB 5	22
	Forajul nr. 6	23
	Forajul II (izvorul care se îmbuteliază)	24
	Calacea-izvorul băilor	25
Geoagiu	Izvorul nr. 1	26
	Izvorul nr. 2	27
	Izvorul Principal	28
	Puțul de la extremitatea SV a piscinei mici	29
	Izvorul de la țărm	30

Mat. DUMITRU DUMITRESCU, Universitatea din Cluj-Napoca. Facultatea de Matematică.
Prof. dr. chim. LADISLAU KÉKEDY, Universitatea din Cluj-Napoca. Facultatea de Tehnologie Chimică.

componenţi), idem, plus conţinutul de HCO_3^- (calcule cu 6 componenţi), apoi cele precedente şi conţinutul de CO_2 (calcule cu 5 componenţi consideraţi). Scopul acestor încercări a fost investigarea unei eventuale influenţe asupra clasificării a componenţilor prezenţi în cantităţi mai mici.

METODA DE CALCUL

Metoda de calcul folosită a fost una de tipul fuzzy clustering (clasificare nuanţată), după care iniţial se presupune că obiectul de clasificat aparţine la mai multe clase. Principiile acestei metode originale au fost dezvoltate în lucrările [3, 4]. Metoda se bazează pe construirea unei ierarhii de mulţimi nuanţate. Fie $X = \{x_1, \ldots, x_p\}$ mulţimea datelor de clasificat. Fiecare $x_1 \in R^d$ este un vector — caracteristică ce constituie reprezentarea unei forme. Se admite că structura de clase (clusteri) a lui X este descrisă de o partiţie nuanţată (fuzzy) a lui X. În problema care interesează, mulţimea X este specificată prin tabelul 2. Fiecare linie din acest tabel constituie coordonatele unui obiect de clasificat. Deoarece s-au luat în considerare 8 (respectiv 7, 6, 5) componenţi, dimensiunea spaţiului caracteristicilor este 8 (7, 6, 5). Se are ca exemplu, $x_{11} = 3\,568{,}5$; $x_{12} = 58{,}4$; $x_{13} = 629{,}9$ etc. În acest fel, între apartenenţa şi neapartenenţa unui element la o clasă pot exista o infinitate de situaţii intermediare, care pot fi gîndite ca o „nuanţare" a alternativei clasice „da—nu". Descrierea claselor prin mulţimi nuanţate are o justificare profundă în faptul că cele mai multe clase de obiecte reale au margini imprecise. Un obiect poate avea caracteristici care îl situează simultan în clase diferite. Gradul de apartenenţă al unui obiect x la o clasă C poate fi considerat ca gradul de similaritate al lui x cu un obiect-prototip ce reprezintă clasa C. O mulţime nuanţată A peste X este o funcţie $A: X \to [0,1]$. $A(x)$ reprezintă gradul de apartenenţă al lui x la A, sau gradul de plauzibilitate al afirmaţiei „$x \in A$". Substructura unei clase nuanţate C poate fi descrisă de o partiţie nuanţată $P = \{A_1, \ldots, A_n\}$ a lui C. Acest lucru este echivalent cu condiţia:

$$\sum_{i=1}^{n} A_i(x) = C(x), \tag{1}$$

pentru oricare x din X. Fiecare clasă A_i a partiţiei se poate aproxima printr-un prototip $L_1 \in R^d$. Măsura inadecvării reprezentării partiţiei P prin $L = \{L_1, \ldots, L_n\}$ se poate scrie:

$$J(P, L) = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{p} (A_i(x_j)^2 \, d^2(x_j, L_i) \tag{2}$$

unde $d(x_j, L_i)$ este distanţa de la prototipul L_i al clasei A_i la punctul $x_j \cdot J(P, L)$ se mai poate interpreta drept eroarea comisă aproximînd clasele A_i prin prototipurile L_i; $i = 1, \ldots, n$. Se poate arăta [3] că partiţia nuanţată P şi reprezentarea L ce minimizează inadecvarea J sînt date de:

Tabelul 2

COMPOZIŢIA APELOR MINERALE CLASIFICATE

Cod	HCO_3^-	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	Fe^{2+}	CO_2	Mineralizare totală	Duritate totală
1	3 568,5	58,4	629,9	224,5	202,5	7,6	1 834,5	6 703,40	140,6
2	1 346,6	47,4	234,6	65,6	162,8	0,1	344,5	2 312,29	48,0
3	1 614,3	20,4	294,4	101,2	70,8	9,8	1 653,4	3 866,88	65,5
4	1 985,3	22,2	393,6	107,9	98,0	1,95	2 472,5	5 183,41	80,1
5	2 897,5	46,4	551,5	147,4	185,4	6,8	1 760,6	5 712,37	111,81
6	3 019,5	51,7	580,5	118,0	250,1	13,4	2 417,0	6 563,11	109,8
7	2 318,0	30,0	449,3	118,1	120,3	36,8	2 087,2	5 233,89	93,7
8	1 758,7	14,2	409,8	68,9	56,9	15,9	2 094,0	4 508,75	74,8
9	2 440,5	35,4	446,0	111,4	153,2	65,4	2 296,4	5 658,74	94,6
10	1 739,3	15,9	359,6	97,5	69,9	2,3	2 365,0	4 745,05	73,0
11	1 692,7	21,5	330,8	74,8	121,3	2,1	2 085,7	4 402,23	63,7
12	2 360,9	40,8	436,7	139,7	130,2	4,0	2 204,9	5 429,78	93,7
13	2 342,4	35,9	433,9	111,4	177,9	2,4	2 520,4	5 739,59	86,6
14	1 738,5	19,8	335,9	102,1	82,9	3,0	1 961,0	4 323,88	70,8
15	2 144,7	35,7	401,7	137,4	113,12	0,41	2 333,0	5 290,93	87,9
16	3 849,1	76,5	588,2	168,4	470,7	5,5	1 545,4	6 873,37	121,6
17	4 148,0	89,1	617,8	282,5	344,0	6,8	1 476,6	7 160,80	152,1
18	768,5	8,4	119,0	48,2	64,4	1,6	2 500,0	5 315,00	27,9
19	2 220,0	815,6	315,0	118,0	720,0	40,5	1 506,0	5 911,00	75,3
20	1 976,0	496,4	316,0	122,0	372,0	48,6	1 804,0	5 318,00	77,2
21	2 318,0	851,0	360,0	1 887,0	623,0	11,0	2 112,0	6 652,00	485,6
22	1 464,0	266,0	218,6	95,6	262,0	35,0	1 760,0	4 258,00	56,1
23	549,0	106,0	72,4	0,0	139,8	15,4	1 023,0	2 016,6	11,7
24	390,0	88,6	41,0	10,0	133,5	3,0	3 310,0	4 079	8,3
25	964,0	189,0	10,8	6,2	464,6	6,2	0,0	1 724	3,6
26	813,0	19,0	197,2	36,4	16,6	0,97	330,3	1 447,74	36,1
27	817,4	0,2	198,6	40,0	6,5	1,5	312,2	1 407,34	37,2
28	866,5	1,5	209,0	44,3	7,3	1,3	328,1	1 489,96	39,6
29	827,8	1,9	214,3	39,2	5,7	1,1	0,0	1 119,42	39,1
30	872,6	3,4	214,1	40,7	13,1	1,4	189,0	1 355,14	46,8

Obs. Speciile chimice, mg/l; duritatea totală în grade germane.

$$A_i(x_j) = \frac{C(x_j)}{\sum_{R=1}^{n} \frac{d^2(x_j, L_1)}{d^2(x_j, L_R)}}, \quad j = 1, \ldots, p; \; i = 1, \ldots, n. \qquad (3)$$

$$L_i = \frac{\sum_{j=1}^{p} (A_i(x_j))^2 x_j}{\sum_{j=1}^{p} A_i(x_j))^2}, \quad i = 1, \ldots, n \qquad (4)$$

Partiția optimă și reprezentarea ei se obțin aplicînd următorul algoritm (Fuzzy Isodata generalizat). Se pornește de la o partiție arbitrară sau de la o alegere arbitrară a prototipurilor. Se aplică iterativ (3) și (4) pînă cînd diferența dintre partițiile corespunzînd la două iterații succesive este suficient de mică. În continuare se indică o metodă divizivă folosită pentru construirea unei ierarhii nuanțate binare. Principiul metodei este următorul: mulțumea X se împarte în două clase nuanțate A_1 și A_2. Dacă A_1 și A_2 sînt clase „reale", atunci nu există nici o structură în X. În caz contrar, A_1, A_2 sînt alocați unei partiții nuanțate P^1 a lui X. Fiecare clasă A_i; $i = 1, 2$, acestei partiții este divizată în două. Dacă clasele obținute corespund la clusteri reali, ele vor fi clasele unei noi partiții P^2 a lui X. În caz contrar, clasa A_i rămîne neschimbată și va fi alocată partiției P^2. Clasele nou obținute sînt supuse aceleiași proceduri de divizare. Folosind o procedură de revenire, clasele nedivizate de la nivelul precedent de descompunere sînt memorate folosind o nouă partiție nuanțată a lui X împreună cu clasele de la nivelul curent. Procesul de descompunere se oprește cînd nu se mai obțin clase reale, adică două partiții succesive sînt identice. Algoritmul de clasificare ierarhică divizivă (*CID*):

P_1 Pune $l = 1$; $N = 0$ $P^l = \{X, \varnothing\}$.

P_2 Pentru fiecare clasă $C \in P^l$, C nemarcată și nevidă, se execută P_4.

Se alocă fiecare C marcat la P^{l+1}.

P_3 Dacă $P^{l+1} = P^l$, stop. În caz contrar se pune $l = l + 1$ și se trece la P_2.

P_4 Se calculează partiția $\{C_1, C_2\}$ a lui C folosind algoritmul Fuzzy Isodata generalizat, formulele (3) și (4). Dacă C_1 și C_2 sînt clase reale, se alocă C_1 și C_2 la P^{l+1}. În caz contrar se marchează C cu -1.

Se pune $N = N + 1$ și se alocă C la P^{l+1}.

Observație: l reprezintă nivelul de descompunere (nivelul ierarhiei), iar N numărul de clusteri reali prezenți în mulțimea X a datelor. Dacă în clasa nuanțată C, care se divizează în C_1 și C_2, nu există nici o structură, gradele de apartenență la C_1 și C_2 tind să se uniformizeze. Dacă, dimpotrivă, C este alcătuită din clase relativ bine separate, există o tendință de polarizare spre 0 și 1 a gradelor de apartenență. Ținînd cont de aceste considerente, se poate defini *gradul de structurare* al unei partiții nuanțate $P = \{C_1, C_2\}$ a lui C ca fiind:

$$S(P) = \frac{\text{cord } C_1 + \text{cord } C_2}{\text{cord } C} = \frac{\sum_{j=1}^{p} C_1(x_j) + C_2(x_j)}{\sum_{j-1}^{p} C(x_j)} \qquad (5)$$

unde:

$$\overline{C}_i(x) = \begin{cases} C_1(x), \text{ dacă } C_i(x) > 0{,}5 \\ 0, \text{ în caz contrar} \end{cases}$$

Se admite că P descrie o structură de clusteri reali, dacă $S(P) > t$, unde t este un număr real din intervalul [0,5;1].

Implementarea algoritmului CID

Algoritmul CID a fost programat în limbajul FORTRAN și rulat pe un calculator FELIX C-256 și pe un minicalculator CORAL 4030. În programul principal se face citirea datelor de intrare și se stabilește partiția inițială. Subrutina CENTR I calculează, folosind (4), prototipurile celor două clase A_1 și A_2. Subrutina Fuzzy recalculează gradele de apartenență la A_1 și A_2, folosind (3). Se apelează cele două subrutine pînă cînd pentru două partiții succesive $P^1 = \{A_1^1, A_2^1\}$ și $P^2 = \{A_1^2, A_2^2\}$ se obține $\max_{i,j} (A_i^1(x_j) - A_i^2(x_j)) < 0{,}00001$, unde $i = 1, \ldots, z$, iar $j = 1, \ldots p$. Subrutina STOP testează dacă clasele obținute corespund sau nu la clusteri reali. Programul tipărește clasele intermediare și clusterii finali. Deoarece pentru interpretarea rezultatelor este necesară o clasificare cu mulțimi obișnuite, programul dă și o astfel de clasificare. Dacă $A_1, \ldots, A_N$ sînt mulțimile nuanțate ce descriu partiția finală, se construiește o partiție clasică $B_1, \ldots, B_N$. Un punct x_j din mulțimea X a datelor de clasificat este atașat mulțimii B_i, dacă $A_i(x_j) = \max_k A_k(x_j)$, adică A_i este pentru x_j clasa de apartenență maximă. B_i se poate interpreta ca fiind mulțimea clasică cea mai apropiată de mulțimea nuanțată A_i. S-a considerat și o altă procedură de difuzificare, ce ține cont de caracterul diviziv al ierarhiei construite. Pentru fiecare obiect este parcurs arborele de clasificare, vizitîndu-se la fiecare nivel nodul ce corespunde mulțimii pentru care este realizat maximul gradului de apartenență. Arborele ce corespunde clasificării în 3 clase este redat în figura 1. Clasele finale sînt A_1, A_3 și A_4.

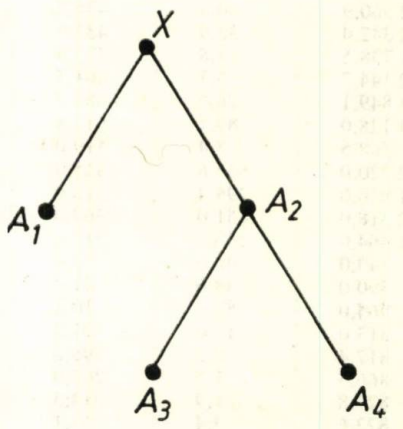


Fig. 1. Arborele de clasificare obținut pentru 8 caracteristici.

Tabelul 3

CLUSTERELE OBȚINUTE PE BAZA A 8 COMPONENȚI CONSIDERAȚI CU DATE DE GRAD DE APARTENENȚĂ ȘI COMPONENȚI MAJORI

Cod	Grad de apartenență	HCO_3^-	CO_2	Mineralizare totală	Duritate totală
		Clusterul 1			
28	0,995	866,50	328,10	1 489,96	39,6
26	0,994	813,0	330,30	1 447,74	36,1
27	0,993	817,40	312,20	1 407,34	37,2
30	0,990	872,60	189,00	1 355,14	46,8
25	0,983	964,0	0,00	1 724,0	3,6
29	0,976	827,80	0,00	1 119,42	39,1
2	0,965	1 346,60	344,50	2 312,29	48,0
23	0,965	549,0	1 023,0	2 016,60	11,7
		Clusterul 2			
10	0,922	1 738,30	2 365,00	4 745,05	73,0
15	0,894	2 144,70	2 333,00	5 290,93	87,9
8	0,877	1 758,70	2 094,00	4 508,75	74,8
7	0,860	2 318,00	2 087,20	5 233,89	93,7
11	0,842	1 692,70	2 085,70	4 402,23	63,7
20	0,822	1 976,00	1 804,00	5 318,00	77,2
14	0,813	1 738,50	1 961,00	4 323,88	70,8
12	0,761	2 360,90	2 204,90	5 429,78	93,7
18	0,721	768,50	2 500,00	5 315,00	27,9
22	0,721	1 464,0	1 760,00	4 258,00	56,51
4	0,690	1 985,30	2 472,50	5 183,41	80,1
13	0,588	2 342,40	2 520,40	5 737,59	86,6
3	0,586	1 614,30	1 653,40	3 866,88	65,5
9	0,582	2 440,50	2 296,40	5 658,74	94,6
24	0,524	390,00	3 310,00	4 079,00	8,3
		Clusterul 3			
1	0,873	3 568,50	1 834,50	6 703,40	140,6
6	0,870	3 019,50	2 417,00	6 563,11	109,8
16	0,804	3 849,10	1 545,40	6 873,37	121,6
17	0,745	4 148,00	1 476,60	7 160,80	152,1
5	0,725	2 897,50	1 760,60	5 712,37	111,8
21	0,565	2 318,00	2 112,00	6 652,00	485,6
19	0,523	2 220,00	1 506,00	5 911,00	75,3

REZULTATE OBȚINUTE. CONCLUZII

Considerînd 8 componenți, după efectuarea calculelor menționate s-au obținut 3 clustere, apele fiind astfel grupate în trei grupe (tabelul 3). În tabel s-a trecut gradul de apartenență în clusterul respectiv (în ordine descrescîndă) cu datele analitice caracteristice clusterului (clasei). Reprezentarea bidimensională a claselor este dată în figura 2. Din datele tabelului se poate observa că clusterele corespund unor grupuri de ape minerale cu caracteristici distincte. Astfel:

Clusterul 1 este caracterizat prin ape cu mineralizarea totală cea mai mică (1 000—2 000 mg/l), duritate totală mică (< 50), cu conținut de CO_2 și HCO^-_3 mic. Clusterul este compact, gradul de apartenență a apelor este între 99,5 și 96,5%. Acestei categorii îi aparțin 5 ape din Geoagiu, 2 din Buziaș și 1 din Borsec.

Clusterul 2 este caracterizat prin ape cu mineralizare totală mai mare (3 000—6 000 mg/l), duritate totală între 50 și 100 grade germane, prin conținut de CO_2 și HCO_3^- mai mare decît în clusterul precedent. Clusterul este mai puțin compact, gradul de apartenență variind între 92,2 și 52,4%. Acestui

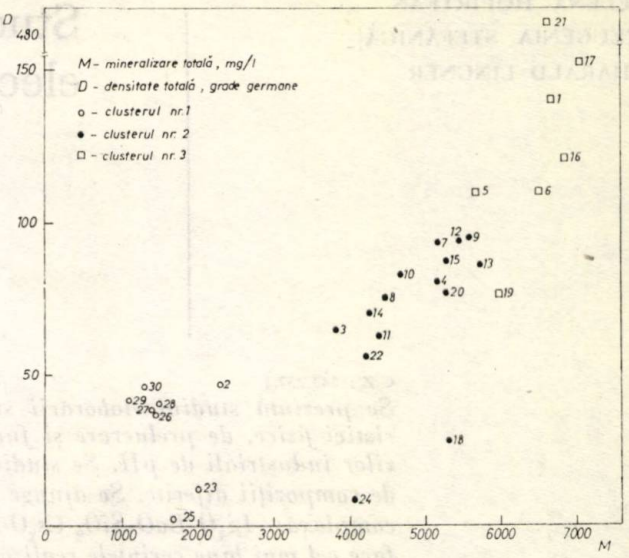


Fig. 2. Reprezentarea bidimensională a datelor din tabelul 2. Caracteristicile selectate: duritatea totală (*D*) și mineralizarea totală *M*.

cluster îi aparțin 15 ape: 12 din regiunea Borsec și 3 din Buziaș. Apele 18 și 24 pe baza conținutului de HCO_3^- și a durității totale ar aparține clusterului 1, însă mineralizarea totală mare și conținutul de CO_2, de asemenea, mare le grupează în acest cluster.

Clusterul 3, caracteristici: mineralizare totală mai mare de 6 000 mg/l, duritate totală mai mare de 100 grade germane, ape cu conținut de CO_2 și HCO_3^- mare. Aici se încadrează 7 ape: 5 din regiunea Borsec și 2 din Buziaș.

În general, mineralizarea totală și duritatea totală merg paralel, exceptînd apele 18, 19, 24 și 25. În aceste cazuri mineralizarea totală este cauzată în cea mai mare parte de săruri de sodiu, care nu contribuie la duritate, și într-o măsură mai redusă de săruri de Ca și Mg. Apa 21 este foarte dură, datorită conținutului neobișnuit de mare de ioni de Mg^{2+} (1 887 mg/l). Reducînd treptat numărul de componenți considerați la clasificare, situația nu s-a schimbat semnificativ. Considerînd numai 7 sau 6 componenți, s-au obținut tot 3 clustere, clusterul 1 rămînînd neschimbat; mici modificări au apărut în clusterele 2 și 3, cu descreșterea concomitentă a gradului de apartenență. Considerînd numai 5 componenți, prin omiterea mineralizării totale, a conținutului de CO_2 și de HCO_3^-, nu s-a obținut nici un cluster, ceea ce indică net faptul că componenții prezenți în cantități mai mici nu au o pondere decisivă în clasificare. Clasificarea pe baza celor 8 componenți considerați reflectă deci diferențe reale în ceea ce privește compoziția, permițînd gruparea apelor minerale considerate.

Bibliografie

1. KÉKEDY, L. și DUMITRESCU, D., Rev. Chim. (București), **38**, nr. 4, 1987, p. 339
2. * * * Ministerul Sănătății, „Indicații și contraindicații de trimitere la cură balneoclimatică". Ed. Medicală, București, 1975.
3. DUMITRESCU, D., Hierarchical Classifcation with Fuzzy Sets. Univ. of Cluj-Napoca, Fac. Math. Res. Seminaries, 4, 1984, p. 36.
4. DUMITRESCU, D., Fuzzy Hierarchy in Pattern Recognition. Proc. of the Colloq. on Approx. and Optimiz., Cluj-Napoca, 1984, p. 76.

Intrat în redacție: 7.VII.1986

ELENA HOPÎRTEAN
EUGENIA ȘTEFĂNIGĂ
HARALD LINGNER

Studiu privind elaborarea electrozilor industriali de *p*H

C.Z.: 543.257.1

Se prezintă studiul elaborării sticlei electrodice de pH cu caracteristici fizice, de prelucrare și funcționale adecvate realizării electrozilor industriali de pH. Se studiază sticle electrodice sodice și litice, de compoziții diferite. Se ajunge la concluzia că sticla de compoziție complexă: Li_2O-BaO-SiO_2-Cs_2O-La_2O_2-UO_3-Al_2O_3-LaF_3-PbO, satisface cel mai bine cerințele realizării unor electrozi industriali de pH: bună compatibilitate cu sticla de plumb din punctul de vedere al dilatării termice, conductibilitate electrică suficient de bună pentru a permite obținerea unor rezistențe electrice interne a electrozilor de ordinul sutelor de MOhmi la 20°C, răspuns electrodic la pH într-un interval cît mai extins și calități bune de prelucrare în flacără.

The study of manufacturing the pH electrode glass is presented together with the physical, functional and processing characteristics adequate to the obtaining of pH industrial electrodes. The glass with the following composition Li_2O-BaO-SiO_2-Cs_2O-La_2O_2-UO_3-Al_2O_3-LaF_3-PbO, best satisfies the requirements for manufacturing industrial pH electrodes: good comapatibility with the lead glass for the obtaining of internal electric resistivity of the electrodes of hundreds of MOhms at 20°C, electrodic response to pH at a wider range and a better flame processing.

Описываются работы по разработке электродного стекла для pH с физическими, технологическими и функциональными характеристиками, позволяющими конструкцию промышленных электродов для pH. Изучаются натриевые и литиевые электродные стекла различного состава. Делается вывод, что стекло комплексного состава: Li_2O-BaO-SiO_2-Cs_2O-La_2O_2-UO_3-$Al_2O_3LaF_3$-PbO лучше всего удовлетворяет требованиям промышленных электродов для pH: хорошая совместимость со свинцовымстеклом с тогки зрения термического расширения, достаточно хорошая электропроводность для обеспечения внутреннего сопротивления электродов порядка сотен МОм при 20°, электродный ответ на pH в возможном широком интервале и хорошее поведение при переработке в пламени.

Tehnologia de realizare a electrodului de sticlă presupune utilizarea a două sticle diferite, și anume, sticla de plumb, din care se realizează corpul electrodului și sticla electrodică, din care se realizează membrana sensibilă a electrodului. Pentru a evita apariția fisurilor la locul de îmbinare a celor două sticle, este necesar ca acestea să aibă coeficienți de dilatare termică apropiați. Alte cerințe pe care trebuie să le îndeplinească o bună sticlă electrodică de *p*H sînt următoarele: să nu prezinte tendință de devitrifiere, să aibă un interval de temperatură de prelucrare cît mai lung, să posede o conductibilitate electrică adecvată obținerii de electrozi cu rezistență electrică internă sub 1 000 MOhmi la 20°C și să posede sensibilitate față de ionii de hidrogen într-un interval cît mai extins de *p*H.

Pentru satisfacerea cît mai deplină a acestor cerințe, s-au elaborat compoziții complexe de sticle, avînd ca oxid formator de sticlă mai ales oxidul de litiu [1—5].

Această lucrare are drept scop elaborarea unor compoziții de sticlă electrodică pentru a satisface cerințele realizării de electrozi industriali de *p*H.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Obținerea sticlei electrodice. Componenții folosiți pentru amestecurile realizate au fost substanțe de puritate p.a., și anume: SiO_2, Na_2CO_3, $CaCO_3$, Cs_2CO_3, BaO, CeO_2, UO_3, PbO, Al_2O_3, La_2O_3, LaF_3, CaF_2 și NaF. Amestecurile bine omogenizate

Dr. chim. ELENA HOPÎRTEAN, și dr. chim. HARALD LINGNER, Institutul de Chimie, Cluj-Napoca.

prin mojarare s-au topit într-o capsulă de platină, folosind un cuptor cu bare de superkanthal, la temperatura de 1 350°C. Topitura de sticlă astfel obținută s-a menținut la această temperatură timp de 3—4 h, dezaerarea topiturii realizîndu-se cu un amestecător de platină.

Realizarea electrozilor de sticlă de *p*H. Pe baza procesului tehnologic propriu, s-au realizat electrozi de sticlă cu element de referință amalgam de taliu-clorură taloasă și cu punctul de potențial zero la *p*H = 7.

Rezistența electrică internă a electrozilor s-a determinat cu montajul din figura 1, utilizînd relația:

$$R_i = \frac{U - U_1}{U_1} \cdot R_1$$

în care:

R_i este rezistența electrică internă a electrodului;
R_1 — rezistență etalon, 100 MΩ;
U — tensiunea măsurată în absența rezistenței R_1, mV;
U_1 — tensiunea măsurată cu rezistența R_1 legată în paralel cu electrodul.

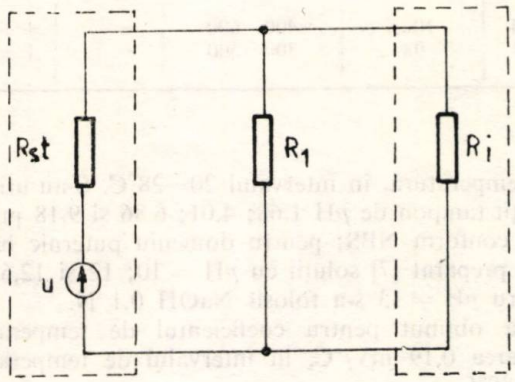


Fig. 1. Schema montajului pentru determinarea rezistenței electrice interne a electrozilor.

Relația dă valori corecte atunci cînd rezistența electrică internă a electrodului este mult mai mică decît rezistența de intrare a aparatului utilizat.

Timpul de răspuns al electrozilor s-a determinat în regim de curgere, cu instalația din figura 2.

Curbele de răspuns în timp al electrozilor, rezultate la trecerea de la *p*H = 4,01 la *p*H = 9,18 și invers, au fost înregistrate cu un înregistrator XY conectat la ieșirea *p*H-metrului. S-a determinat grafic timpul

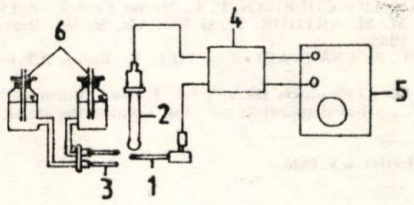


Fig. 2. Schema instalației pentru determinarea timpului de răspuns:
1 — electrod de referință; 2 — electrod de sticlă; 3 — jet de soluție; 4 — *p*H-metru; 5 — înregistrator XY; 6 — rezervor pentru soluție.

de răspuns pentru 95% din valoarea de echilibru, $t_{95\%}$, luînd în considerare valoarea medie a trei determinări.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Considerînd următoarele sisteme oxidice formatoare de sticlă: $Na_2O-CaO-SiO_2$, $Li_2O-CaO-SiO_2$ și $Li_2O-BaO-SiO_2$, au fost elaborate o serie de sticle electrodice de *p*H ce conțin unul sau mai mulți dintre următorii oxizi: La_2O_3, Ca_2O, CeO_2, UO_3, Al_2O_3, PbO etc.

Coeficienții de dilatare termică ai sticlelor obținute au fost calculați după metoda Appen [6], folosind formula:

$$g = \frac{\sum_{i=1}^{n} \alpha_i \frac{C_i}{M_i}}{\sum_{i=1}^{n} \frac{C_i}{M_i}}$$

în care:

C_i este concentrația componentului respectiv, în procente de masă;
M_i — masa molară a componentului i;
α_i — coeficientul de dilatare tabelat a componentului i.

Valorile calculate ale coeficienților de dilatare termică pentru compozițiile de sticlă realizate sînt prezentate în tabelul 1. Menținerea proporției oxizilor componenți în limitele necesare asigurării unei bune comportări electrodice de *p*H a sticlelor a permis o bună apropiere de coeficientul de dilatare termică a sticlei de plumb ($\alpha = 93{,}2 \cdot 10^{-7}$) doar în cazul sistemelor oxidice cu Li_2O. În cazul sistemelor oxidice cu Na_2O, coeficienții de dilatare termică sînt prea mari față de cel al sticlei de plumb (diferențe de peste 10%).

Valorile rezistenței electrice interne a electrozilor (tabelul 1) ilustrează faptul că introducerea în sticle a CaF_2 și La_2O_3 determină scăderea conductibilității electrice a sticlelor, spre deosebire de UO_3 și Al_2O_3, care au efect contrar. Introducerea CeO_2 în sticlele complexe din sistemul oxidic $Li_2O-BaO-SiO_2$ determină scăderea conductibilității electrice a sticlelor obținute. Componenții CaF_2 și LaF_2 au și rol de afînanți în faza de formare a sticlelor, contribuind la o mai bună degazare a acestora. Al_2O_3 și PbO îmbunătățesc calitățile de prelucrare în flacără a sticlelor, contribuind, totodată, la eliminarea tendinței de devitrifiere a acestora.

Principalele caracteristici funcționale de răspuns la *p*H al electrozilor realizați sînt prezentate în tabelul 2.

Se remarcă superioritatea sticlelor litice față de cele sodice în privința extinderii domeniului de *p*H al răspunsului liniar, respectiv în privința erorii sodice la *p*H = 13.

Timpul de răspuns 95%, determinat în condițiile prezentate la partea experimentală, este de cel mult 10 s în cazul sticlelor sodice și are valori cuprinse între 10—25 s în cazul sticlelor litice.

În cazul sticlei litice de compoziție: $SiO_2-Li_2O-BaO-Cs_2O-La_2O_3-LaF_3-UO_3-Al_2O_3-PbO$, s-a determinat funcția electrodică de *p*H în funcție

Tabelul 1

PARAMETRII FIZICI ŞI DE PRELUCRARE A STICLELOR

Sistemul oxidic de plecare	Componenţi adăugaţi	Cod sticlă	Coeficient de dilatare termică × 10^7	Rezistenţa electrică internă, MΩ	Tendinţă de devitrifiere	Prelucrare în flacără
$Na_2O-CaO-SiO_2$	UO_3	Na1	140	10—15	—	++
	CaF_2	Na2	90,1	400—800	—	++
	UO_3, CaF_2	Na3	130	35—250	—	+++
	UO_3, LaF_3	Na4	120	40—270	—	+++
	LaF_3, NaF, Al_2O_3	Na5	125	30—60	+	+
	CaF_2, UO_3, La_2O_3, Al_2O_3	Na6	120	300—400	—	+++
	LaF_3, La_2O_3, UO_3, PbO	Na7	120	75—150	+	++
	La_2O_3, UO_3, Al_2O_3, PbO	Na8	110	30—50	—	++
$Li_2O-CaO-SiO_2$	CaF_2, UO_3	Li1	102	100—200	+++	++
	CaF_2, UO_3, Al_2O_3	Li2	94	200—300	+	++
	La_2O_3, UO_3, PbO	Li3	90	3 000—8 000	+	+++
	La_2O_3, UO_3, PbO, Al_2O_3	Li4	100	100—200	+	++
	Cs_2O, CaF_2, UO_3, Al_2O_3	Li5	110	350—1 000	—	++++
	Cs_2O, La_2O_3, UO_3, PbO	Li6	100	500—800	+	—
	Cs_2O, CaF_2, UO_3, Al_2O_3, La_2O_3	Li7	100	350—900	—	+++
	Cs_2O, La_2O_3, UO_3	Li8	103	150—300	++	++
	Cs_2O, La_2O_3 UO_3, Al_2O_3, Eu_2O_3	Li9	100	150—500	+	++
$Li_2O-BaO-SiO_2$	LaF_3, UO_3, PbO	Li10	95	10—50	++	++
	La_2O_3, LaF_3, UO_3, PbO	Li11	105	1 200—1 800	+	++
	Cs_2O, La_2O_3, LaF_3, UO_3, PbO	Li12	99	20—50	+	+
	Cs_2O, La_2O_3, LaF_3,UO_3, Al_2O_3, PbO_2	Li13	102,7	100—600	—	++
	Cs_2O, CeO_2, La_2O_3, LaF_3, UO_3, Al_2O_3, PbO	Li14	102,7	400—600	—	++
	Cs_2O, La_2O_3, UO_3, PbO	Li15	98	300—500	—	+++

Tabelul 2

PARAMETRII FUNCŢIONALI, DE *p*H, AI STICLELOR

Cod sticlă	Raport mV/*p*H, 20°C	Interval de *p*H	Eroarea sodică la *p*H = 13
Na1	56—57	0—10,5	0,4
Na2	56—57	0—12	0,2
Na3	56—57	0—12	0,2
Na4	55—59	0—12	0,3
Na5	56—58	0—10,5	0,4
Na6	56—57	0—10,5	0,4
Na7	56—57	0—10,5	0,4
Na8	56—57	0—10,5	0,4
Li1	54—55	0—12	0,2
Li2	54—55	0—12	0,2
Li3	sub 53	0—12	0,2
Li4	54—55	0—12	0,2
Li5	55—58	0—13	0,1
Li6	56—57	0—13	0,1
Li7	56—57	0—13	0,1
Li8	56—57	0—13	0,1
Li9	55—56	0—13	0,1
Li10	56—57	0—13	0,1
Li11	56—57	0—13	0,1
Li12	55—57	0—13	0,1
Li13	57—59	0—13	0,1
Li14	53—54	0—13	0,1
Li15	58—59	0—13	0,1

de temperatură, în intervalul 20—28°C. S-au utilizat soluţii tampon de *p*H 1,68; 4,01; 6,86 şi 9,18 preparate conform NBS; pentru domeniu puternic bazic, s-au preparat [7] soluţii cu *p*H = 10; 12 şi 12,6, iar pentru *p*H = 13 s-a folosit NaOH 0,1 N.

S-a obţinut pentru coeficientul de temperatură valoarea 0,19 mV/°C, în intervalul de temperatură 20—80°C.

Din analiza comparativă a parametrilor fizici şi funcţionali ai sticlelor elaborate, rezultă că sticla din sistemul oxidic SiO_2-Li_2O-BaO cu adaos de Cs_2O, La_2O_3, LaF_3, UO_3, Al_2O_3 şi PbO corespunde cel mai bine pentru confecţionarea de electrozi industriali de *p*H, cu răspuns teoretic în intervalul 0—13 *p*H, cu o rezistenţă electrică internă relativ scăzută (100—200 MOhmi la 20°C), şi cu un timp de răspuns convenabil (aproximativ 20 s).

Bibliografie

1. NISHIMOTO, K. şi IIDA, Y., Brevet S.U.A., nr. 3433749, 1969.
2. NISHIMOTO, K. şi IIDA, Y., Brevet S.U.A., nr. 3451830, 1969.
3. CHEREAN, L. şi CHEREAN, P. L. Brevet Franţa, nr. 1507834, 1967.
4. EDWIN, M. M. ARTHUR, P., şi NOLAN, R. W., Brevet Franţa nr. 1393974, 1965.
5. LENGYEL, B., CSAKVARI, B. şi TILL, F., Brevet R.P.U., nr. 147508. 1960.
6. NÖLLE, G., „Tehnologia sticlei", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1981.
7. LUCA, C., „*p*H-ul şi aplicaţiile lui", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1973.

Intrat în redacţie: 6.V.1986

scurte comunicări

ABDELHAMID MELLAH

Determinarea compoziției optime a unui catalizator solid

În industria petrochimică se utilizează o cantitate mare de catalizatori pe bază de oxizi ai metalelor, cum ar fi: $a\ CoO \cdot b\ MoO_3$, $a_1\ Co_2O_3 \cdot b_1\ MoO_3$, $c_1\ Fe_2O_3 \cdot c_2\ MoO_3$, $m_1\ CoO \cdot m_2\ MoO_3 \cdot m_3Al_2O_3$ și alții. Utilizarea unui anumit tip de catalizator este impusă de activitate și selectivitate, proprietăți ce depind de compoziția și structura cristalină a rețelei catalizatorului respectiv.

Scopul acestei lucrări constă în determinarea tipului și structurii centrilor activi din compoziția catalizatorilor pe bază de oxizi de cobalt și molibden: CoO, Co_3O_4, $a\ CoO \cdot b\ MoO_3$, $a_1\ Co_2O_3 \cdot d\ MoO_3$, ...

Teoria catalizei prin poliedre dă legătura între structura, compoziția, activitatea și selectivitatea diferiților catalizatori [1, 2]. Astfel, pentru procesele de schimbare a structurii catalizatorilor, energia lui Gibbs poate fi determinată prin relația:

$$dG_T = -\varepsilon_{P,T}\, d\gamma \qquad (1)$$

unde:

$\varepsilon_{P,T}$ este energia de schimbare a numărului de coordinație;

γ — raportul concentrației componenților.

Integrînd ecuația (1) se obține:

$$\Delta G_T = -\varepsilon_{P,T}\, \Delta\gamma \qquad (2)$$

Pe de altă parte, se știe că:

$$\Delta G_T = (\Delta H_{298})_f - T(S_{298})_f - T(\Delta C_p)_f M_0 \qquad (3)$$

unde:

$(\Delta H_{298})_f$, $(S_{298})_f$ și $(\Delta C_p)_f$ reprezintă variațiile entalpiilor, entropiilor și căldurilor specifice și T — temperatura absolută; valorile lui M_0 în funcție de T sînt date în tabelul 1.

Tabelul 1

T, K	M_0	T, K	M_0
300	0,000	900	0,4361
400	0,0392	1 000	0,5088
500	0,1133	1 100	0,5765
600	0,1962	1 200	0,6410
700	0,2794	1 300	0,7019
800	0,3597	1 400	0,7595

Ing. ABDELHAMID MELLAH, Comisariatul pentru Energii Noi, Centrul de Dezvoltare a Materialelor, Alger-Algeria.

Calculul stabilității oxizilor de cobalt

Se cunoaște că există două tipuri de oxizi de cobalt: CoO și Co_3O_4. Rețeaua primului tip conține tetraedrul $[Co^{2+}O_4]$, iar rețeaua celui de-al doilea, octaedrul $[Co^{2+}O_6]$ sau $[Co^{3+}O_6]$ [3]. Utilizînd ecuațiile (1) și (3), se poate determina care tip de oxid este mai activ.

Se admite reacția:

$$3\,CoO + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow Co_3O_4 \qquad (4)$$

Din datele termodinamice disponibile [4], se poate calcula variația energiei lui Gibbs:

$$\Delta G_T = -188280 + 158{,}8\,T + 13{,}6085\,M_0T \qquad (5)$$

Rezultatele calculului sînt prezentate în tabelul 2. Se observă că, pentru temperaturi sub 1 200 K, valorile lui ΔG_T sînt negative; astfel, echilibrul reacției este deplasat spre formarea oxidului Co_3O_4, care este mai stabil decît oxidul CoO. În consecință, tetraedrul $[Co^{2+}O_4]$ este mai puțin stabil decît octaedrul $[Co^{2+}O_6]$ sau $[Co^{3+}O_6]$. Se poate afirma, deci, că, în structura catalizatorilor, rolul centrilor activi este asumat de tetraedrul $[Co^{2+}O_4]$ sau $[Co^{3+}O_4]$ în legătură cu alte poliedre.

Tabelul 2

T, K	ΔG_T, J	T, K	ΔG_T, J
300	−140612	900	−39 936
400	−124504	1 000	−21 542
500	−108063	1 100	− 4 868
600	− 91342	1 200	12 858
700	− 74394	1 300	3 0696
800	− 57250	1 400	4 5862

Calculul concentrației optime a catalizatorului pe bază de cobalt—molibden

Se presupune un catalizator cu compoziția $a\ CoO \cdot b\ MoO_3$. După calculul termodinamic prezentat anterior, se admite că rețeaua catalizatorului conține tetraedrul $[Co^{2+}O_4]$ și octaedrul $[Mo^{6+}O_4]$ sau $[Mo^{6+}O_6]$ [3]. Centrul activ poate fi format în timpul procesului catalitic sau cînd catalizatorul este încălzit. Se poate interveni în compoziția ansamblului de două poliedre. Mecanismul de formare a ansamblului poate fi scris:

$$[Co^{2+}O_4] + [Mo^{6+}O_6] \underset{1e^-}{\overset{1e^-}{\leftrightarrows}} [Co^{3+}O_4] + [Mo^{5+}O_6], \qquad (6)$$

partea din dreapta fiind ansamblul de poliedre catalitic mai activ.

Pentru a determina compoziția optimă a acestui tip de catalizator, trebuie să se calculeze cantitatea optimă a ansamblului de poliedre catalitic mai activ. În acest scop, se utilizează legea acțiunii masei:

$$Kc = \frac{[Co^{3+}O_4] \cdot [Mo^{5+}O_6]}{[Co^{2+}O_4] \cdot [Mo^{6+}O_6]} \qquad (7)$$

Concentrațiile fiecărui poliedru sînt determinate în felul următor:

$$[Co^{3+}O_4] = [Mo^{5+}O_6] = x;$$

$$[Co^{2+}O_4] = \frac{a}{a+b} - x;$$

$$[Mo^{6+}O_6] = \frac{b}{a+b} - x$$

unde x este cantitatea ansamblului centrilor activi la suprafața catalizatorului. Ținînd cont că $a/(a+b) \gg x$ și $b/(a+b) \gg x$, se observă că pe suprafața catalizatorului concentrația centrilor activi este neglijabilă. Introducînd notația $b/a = \gamma$, rezultă:

$$Kc = x^2\,\frac{(1+\gamma)^2}{\gamma} \qquad (8)$$

S-a arătat [3] că activitatea catalizatorului de tip $a\ CoO \cdot MoO_3$ trece printr-un maxim în funcție de γ. Se poate scrie:

$$\frac{dx}{d\gamma} = 0 \qquad (9)$$

Diferențiind ecuația (8) și anulînd:

$$\frac{dx}{d\gamma} = Kc\,\frac{\frac{1}{2}(1+\gamma)\gamma^{-\frac{1}{2}} - \gamma^{-\frac{1}{2}}}{(1+\gamma)^2} = 0 \qquad (10)$$

Rezultă $\gamma = 1$, deci:

$$a = b \qquad (11)$$

Astfel, dacă ipoteza este justă, catalizatorul trebuie să aibă următoarea compoziție optimă:

$$CoO \cdot MoO_3 \qquad (12)$$

Se calculează proporția cobaltului conținut în catalizator:

$$[Co] = \frac{Co}{Co + Mo} \cdot 100 = \frac{58{,}93}{58{,}93 + 95{,}94} \cdot 100 = 38\,\% \qquad (13)$$

scurte comunicări

Se constată că proporţia cobaltului calculată teoretic (13), corespunzătoare compoziţiei optime (12) a catalizatorului, coincide cu proporţia determinată experimental [3]. Se poate afirma, deci, că reţeaua catalizatorului cel mai activ conţine ansamblul de poliedre din relaţia (7), iar metoda prezintă o importanţă deosebită în prezicerea structurii şi compoziţiei optime a catalizatorilor.

Concluzii

Pe baza teoriei catalizei prin poliedre şi a proceselor termodinamice, s-a expus o metodă teoretică pentru determinarea compoziţiei optime a catalizatorilor pe bază de oxizi ai metalelor tranziţionale. Metoda s-a dovedit utilă în studierea şi alegerea sintezei tipurilor de catalizatori pe bază de Co—Mo şi poate fi extinsă la alţi catalizatori solizi.

Traducere: dr. ing. C. ZĂINESCU.

Bibliografie

1. KOLISNICOV, I. M., Russ. J. Phys. -Chem., 54, nr. 5, 1980, p. 693.
2. KOLISNICOV, I. M. şi MELLAH, A. „Théorie de la catalyse et des réactions catalytiques", Inst. Nat. Hydrocarbures Chim. (INH), Boumerdes, 1982.
3. RATNASAMY, P. şi SIVASANKER, S., Catalists Rev. Sci. 23, 1980, p. 401.
4. KIREEV, V. A. „Méthode de calcul pratique dans la thermodynamique de la réaction chimique", Ed. Mir, Moscova, 1975.

Intrat în redacţie: 26.V.1986

brevete

COMPOZIŢIE DE ADITIV PENTRU ULEIURI DE LAMINARE

Brevet R.S.R. nr. 88592

Compoziţia de aditiv pentru uleiuri de laminare la rece a benzilor din oţeluri inoxidabile este constituită din: 3—8% alcooli graşi sintetici avînd 15—18 atomi de carbon şi 0—8% ulei de ricin, în calitate de modificatori de frecare; 7—15% acid oleic tehnic sau tricrezilfosfat, în calitate de aditivi de antiuzură; 3—10% parafină clorurată, ca agent de extremă presiune; 5—10% 2,6-di-*terţ*-butil-4-metilfenol, ca antioxidant, restul pînă la 100± p. gr. fiind format din ulei de diluţie, de natură predominant naftenică, avînd viscozitatea cinematică de 6—7 cSt, la 50°C.

Prin aplicarea invenţiei, rezultă următoarele avantaje:

— se obţin uleiuri de laminare cu bune proprietăţi de reducere a uzurii şi micşorarea frecării, rezistente la presiuni ridicate, stabile la oxidare şi cu capacitate de protecţie împotriva coroziunii şi ruginii;

— se obţin economii de energie şi piese de schimb prin funcţionarea la parametrii optimi a laminoarelor;

— compoziţia de aditiv se obţine din materii prime disponibile.

Dosar nr. 113439
Data înregistrării: 28.01.1984
Data publicării: 31.03.1986
Int. Cl.[3]: C10M1/08// C10M1/26// C10M1/30// C10M1/44// C10M7/10

Solicitant: Institutul de Cercetări-Inginerie Tehnologică şi Proiectare pentru Rafinării — Ploieşti
Titular: Întreprinderea pentru Livrarea Produselor Petroliere „PECO", Bucureşti

PROCEDEU CATALITIC DE AMONOLIZĂ ŞI AMINOLIZA SIMULTANĂ PENTRU SINTEZA CONTINUĂ A AMINELOR SECUNDARE CU RADICALI DIFERIŢI

Brevet R.S.R. nr. 88697

Invenţia se referă la un procedeu de aminoliză şi amonoliză pentru sinteza continuă a aminelor secundare cu radicali diferiţi la azot, ce poate fi aplicat la sinteza aminelor inferioare C_1—C_6 din grupa alifatică şi cicloalchilică, prin amonoliză catalitică reductivă a alcoolilor la temperatura de 170—210°C, peste un catalizator bifuncţional de deshidratare — hidrogenare la o presiune de 5—15 kgf/cm^2.

Conform procedeului descris în invenţie, se supun reacţiei cu amoniac şi amine recirculate doi alcooli alifatici sau cicloalifatici cu 1—6 atomi de carbon, la un raport molar între alcoolul C_1—C_3/alcoolul C_4—C_6 supraunitar şi la un raport molar amoniac/alcool C_4—C_6 10/1.

Prin aplicarea procedeului se obţin următoarele avantaje:

— polivalenţa unei instalaţii de sinteză pentru folosirea unui număr mare de produse;

— valorificarea alcoolilor C_1—C_6 într-o singură treaptă de prelucrare;

— flexibilitate şi siguranţă în funcţionare, operare uşoară, productivitate mare şi durată lungă de exploatare a catalizatorului;

— lipsă de coroziune, material de construcţie accesibil şi efort de investiţie redus;

— protecţie totală pentru mediul ambiant şi efecte toxice diminuate aproape integral.

Dosar nr. 113656
Data înregistrării: 20.02.1984
Data publicării: 28.02.1986

Int. Cl.[3]: Co7C87/02
Titular: Combinatul Chimic, Rîmnicu-Vîlcea

DETERGENŢI GRANULAŢI CU SPUMĂ REGLATĂ

Brevet R.S.R. nr. 89559

Invenţia se referă la detergenţi granulaţi cu spumă reglată, pentru maşini de spălat automate cu tambur, la temperaturi între + 60 şi + 90°C, folosiţi la spălarea fibrelor textile din bumbac, poliester, in şi cînepă.

Detergenţii, conform invenţiei, conţin 4% nonilfenolpolietoxilat cu grad de etoxilare $n = 9$; 4% linearalchilbenzensulfonat de sodiu; 1% nonilfenol polietoxilat cu $n = 9$ şi polipropoxilat cu $n = 15$; 30% tripolifosfat de sodiu; 20% carbonat de sodiu; 27% sulfat de sodiu, 2% esteri şi eteri celulozici; 0,2% albitori optici; 0,1% parfum; 5% apă, precum şi 4% săpun provenit din untură de porc, eventual hidrogenată, sau din seu.

Invenţia are avantajul că permite extinderea gamei de detergenţi granulaţi cu spumă reglată, folosind materii prime uşor accesibile.

Dosar nr. 114884
Data înregistrării: 18.06.1984
Data publicării: 30.05.1986

Int. Cl.[3]: $C_{11}D_{11}/04$
Titular: Întreprinderea de Detergenţi, Timişoara

DETERGENT CU ROL DE ALBIRE

Brevet R.S.R. nr. 89166

Invenţia se referă la un detergent cu rol de albire pentru spălări la temperaturi de 60°C, cu conţinut de 24% tripolifosfat de sodiu, 6% zeoliţi, 2% carboximetilceluloză sau alţi esteri celulozici, 20—35% sulfat de sodiu, eventual 10% carbonat de sodiu, 14—18% conţinut însumat de agenţi tensioactivi uzuali — alchilbenzensulfonat de sodiu, alcooli graşi, sulfataţi, săpunuri, compuşi polietoxilaţi alchil (C_{12}—C_{14}), dimetilbetaină şi 2-etilhexilsulfat de sodiu, 0,20—0,25% conţinut însumat de albitori optici uzuali şi parfum, 5—8% apă, şi minimum 10% percarbonat de sodiu. În scopul intensificării şi al stabilizării efectului concomitent de albire şi dezinfecţie a ţesăturilor albe supuse spălării, conţine percarbonat de sodiu în proporţie de maximum 20%.

Invenţia prezintă următoarele avantaje:

— detergentul, conform invenţiei, are rol de albire şi dezinfectare, putînd fi utilizat pentru spălări la temperaturi scăzute şi medii;

— compoziţia este uşor de realizat şi nu necesită instalaţii speciale.

Dosar nr. 115089
Data înregistrării: 02.08.1984
Data publicării: 15.03.1986
Int. Cl.[3]: C11D3/395

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice, Bucureşti
Titular: Întreprinderea de Detergenţi, Timişoara

BIOTEHNOLOGIE

CONVERSIA MICROBIANĂ

D. Cercetări de avangardă

Cercetarea biotehnologică a debutat, cum era firesc pentru un domeniu de mare amploare aplicativă, cu modeste eforturi de a penetra posibilităţile de control al biosistemelor. În realitate, a fost vorba de o luptă avînd ca scop punerea biosistemelor la dispoziţia unor deziderate economice prin intermediul unor tehnologii. Au fost necesare, deci, instrumente specifice de realizare a acestui deziderat. Cunoştinţele prin care s-a tins către realizarea acestui scop s-au dezvoltat ca răspuns la unele întrebări practice derivate din controlul bioproceselor folosite. Cum însă era vorba de investiţii substanţiale, aceste răspunsuri trebuiau să fie foarte precise, cu alte cuvinte angajamentul cercetării era pe cît de modest în aparenţă pe atît de ferm în fond. Astfel se explică faptul că unele cercetări cu scopuri modeste (metodologice) ating profunzimi ştiinţifice remarcabile (clarificări revelatoare de principii). Practica determină o anumită evoluţie pozitivă a unui domeniu teoretic. Aceste lucruri sînt deosebit de sugestiv ilustrate de cercetarea de la staţiunea Amherst (Massachusetts, S.U.A.), care-şi propune investigarea folosirii fluorescenţei în controlul activităţilor fermentative din sistemele de tratament anaerob. Cercetarea este realizată de Universitatea din Massachusetts, Departamentul de Inginerie Civilă şi are un buget de 22 000 $. Lucrările au început în anul 1983. Prin această cercetare, se tinde să se pună bazele utilizării fluorescenţei ca parametru al biomasei metanogen-active, prin corelarea fluorescenţei cu unele tehnici cantitative folosite la numărarea bacteriilor producătoare de metan. Această nouă tehnică este aplicată reactoarelor actuale de laborator într-un domeniu larg de condiţii fiziologice, folosind drept substrat al procesului de bioconversie un număr mare de ape reziduale. Principiul noii metode este derivat din observaţia biochimică de fond, că factorul F_{420}, o coenzimă cu masă moleculară mică, prezintă fluorescenţă, avînd o absorbţie puternică la 420 nm în condiţii de oxidare. Cum acest factor este obligatoriu pentru toate bacteriile metanogene, apare deci posibilitatea sa de a fi utilizat în urmărirea proceselor metanogene. Este vorba de procese metanogene şi nu de populaţii bacteriene global — metanogene, adică de urmărirea numai a acelor indivizi ai unei populaţii (metanogene) care desfăşoară procesul metanogenezei. Evoluţia acestui parametru a fost urmărită în paralel cu un alt parametru convenabil, lucrînd în bioreactoare anaerobe, la scară de laborator, şi folosind trei variante diferite de medii de cultură de îmbogăţire. Fiecare bioreactor a fost alimentat cu diferite substrate (acetat, zer, bulion nutritiv/zaharoză) şi a fost programat pe un domeniu de timpi de reţinere a solidelor (solid retention time — *SRT*). În toate situaţiile, în afara altor rezultate, se observă scăderea concentraţiilor factorului F_{420} odată cu creşterea *STR*. De asemenea, se constată că au existat variaţii ale factorului F_{420} cu reactorul folosit, în funcţie de donorul de electroni. Această variaţie se estompează pronunţat, valori mari de *STR* sugerînd stabilirea unei anumite stări de echilibru. Ritmul de producere a metanului a furnizat corelaţii bune cu concentraţiile de factor F_{420} în cazul fiecărui reactor (este vorba de tipul de încărcătură — substrat al fiecărui reactor şi nu de tipul de reactor). În paralel, s-au executat experienţe asupra stabilităţii factorului F_{420}, avînd în vedere că folosirea lui ca bază a unor determinări nu putea avea sens în condiţiile unei foarte mari instabilităţi. În această direcţie, s-a ajuns la concluzia că inactivarea termică a masei celulare (adică omorîrea indivizilor biologici metanogeni) nu reduce semnificativ concentraţiile factorului F_{420} din amestecurile lichide studiate. Se observă că tratamentul (sau tratamentele) care implică folosirea clorului determină o reducere de 88% a concentraţiilor factorului F_{420}. Aceste fapte sugerează cercetătorilor că factorul F_{420} este un compus foarte stabil, care poate persista într-un mediu anaerob, în pofida inactivării masei celulare metanogene. Aceste observaţii duc la posibilitatea unei evaluări a capacităţilor metanogene ale unei populaţii printr-o analiză precisă şi sigură (adică dotată cu un coeficient de securitate foarte ridicat, deoarece activitatea metanogenă poate fi evaluată manevrînd o populaţie devenită inofensivă prin inactivarea termică). De asemenea, recunoscîndu-se rolul capital al acestei coenzime în desfăşurarea proceselor metanogene, se recunosc, prin condiţiile sale de stabilitate, condiţiile de stabilitate ale însuşi procesului metanogen. Prin acest valoros indice biochimic, independent de orice determinarea taxonomică, se obţine un parametru global de mare eficienţă tehnologică. Totodată, se probează principiul că determinantă pentru evoluţia unui fenomen este o anumită valoare, indiferent dacă aceasta este realizată pe o singură cale sau, din contră (cum este cazul în situaţia de faţă), pe mai multe căi. Este în acelaşi timp şi un avertisment metodologic p ntru folosirea cu mult discernămînt, de la caz la caz, a factorului ecologic sau biochimic în conducerea proceselor biotehnologice. Alegerea nu poate fi decît rezultatul unei cercetări bine conduse. O altă cercetare a fost realizată la Universitatea din Missouri — Columbia, S.U.A. Departamentul de Inginerie Agrară avînd o bază financiară mai mare (o finanţare multiplă, sursele fiind mai numeroase). Proiectul de cercetare explorează microbiologia conversiei mezofile. După cum se vede, subiectul este amplu şi cu implicaţii teoretice multiple. Se urmăreşte caracterizarea proceselor metanogene anaerobe din bălegar prin stabilirea activităţilor (ca tip şi valoare) şi a numerelor celor mai importante grupuri fiziologice din totalitatea populaţiei bacteriene şi determinarea cerinţelor nutritive şi chimico-fizice în cultură pură. În cursul acestei cercetări, s-a ajuns la anumite rezultate, printre care se detaşează ca mai importante cîteva. Astfel, s-a realizat un mediu bacteriologic care a îmbunătăţit mult creşterea tuturor populaţiilor bacteriente, dar care a manifestat şi o anumită selectivitate (în sensul de a promova foarte mult dezvoltarea unui singur grup bacterian cu activitate fermentativă). Au fost determinate efectele amoniacului, acizilor volatili, şi al *p*H-ului asupra creşterii bacteriilor acidogene izolate dintr-un bioreactor alimentat cu bălegar porcin. Domeniul de *p*H care a permis creşterea a fost relativ restrîns (6,2/6,6 pînă la 8,2/9,1). Fiecare grup a avut o reacţie de creştere specifică faţă de fiecare acid volatil în parte (acetat, propionat sau butirat). Aceste diferenţe nu au fost corelabile cu activitatea acidului sau cu produşii metabolici finali. Acetatul s-a dovedit a avea cea mai redusă toxicitate. De asemenea, nivelele ridicate de amoniac s-au dovedit toxice, cu toate că oprirea creşterii o realizau numai nivelele foarte ridicate. În acest fel, au fost definite cu precizie necesităţile de creştere ale bacteriilor acidogene. A fost realizat un bioreactor anaerob computerizat, care a permis prelevarea automată de probe pe o perioadă de 24 h. Un studiu al schimbărilor pe durate de timp mici şi mari efectuat asupra unui bioreactor anaerob alimentat cu bălegar porcin a arătat că cea mai critică perioadă a procesului apare în scurt timp după încărcare. În prima parte a zilei, *p*H-ul scade, odată cu creşterea concentraţiei acetatului, sistemul acetat devenind saturant. A fost identificat în biogazul obţinut şi hidrogenul. Cea mai mare producţie de biogaz se înregistrează imediat după încărcare. Activitatea ridicată se datorează degradării particulelor coloidale existente în bălegar. Presiunea accentuează schimbările care apar. Folosind microscopia electronică de baleiaj, a fost studiată degradarea bacteriană a particulelor din bălegarul porcin. În acest fel, au fost identificate ţesuturi degradabile şi ţesuturi nedegradabile. Pentru o cît mai bună caracterizare a materialului de pornire, s-a determinat prin cernere distribuţia tuturor solidelor din bălegarul porcin. Ajungîndu-se la următoarele rezultate: 1,68 mm (22,34%); 0,84 mm (8,90%); 0,425 mm (2,64%); 0,35 mm (0,37%); şi 0,21 mm (1,72%). Materialul care a trecut prin sita de 0,21 mm a fost centrifugat (53,72%) iar materialul solubil a fost determinat prin diferenţă (10,31%). Debitul maxim de producere a metanului a fost atins cu fracţiunea de 0,425 mm, producţia maximă de metan/g material a fost obţinută cu fracţiunea 0,84 mm; totuşi, fracţiunea centrifugată a fost cea mai semnificativă din punctul de vedere al contribuţiei relative la producţia totală de biogaz. Dacă se adăugă acestor rezultate şi caracterizarea din punct de vedere sistematic şi biochimic (metabolic) a tuturor microorganismelor existente în bălegarul porcin cu care s-a lucrat, se obţine

o imagine a volumului enorm al acestei cercetări. Se va putea înțelege în acest fel că azi nici cea mai modestă biotehnologie nu poate exista în afara unei cercetări de mare profunzime și amploare. Caracterizările agenților de bioconversie (a bacteriilor metanogene) tind să devină din ce în ce mai diverse ca metode, ceea ce constituie, pe de o parte, o expresie a necesității unei foarte precise identificări, iar pe de altă parte, a căutării unui criteriu cît mai fin, mai fiziologic, dar cu valoare biotehnologică foarte mare. Pe această linie, se situează și cercetările stațiunii Albany (New York, S.U.A.), care își propune realizarea caracterizării imunologice a bacteriilor metonogene. Pentru aceasta, se încearcă definirea bacteriilor metanogene din punctul de vedere al antigenilor superficiali, fapt perfect logic și posibil dacă se ține seama de provenienta digestivă a majorității lor (existența lor se desfășoară sub presiunea sistemului imunitar al gazdei care, pe această cale stabilește și apartenența la categoria self — non self). Mai mult, se urmărește evoluția populațiilor bacteriene în bioreactoarele anaerobe în diferitele stadii ale digestiei, folosind identificarea și caracterizarea lor imunochimică. Programul este realizat la Centrul pentru Laboratoare și Cercetări al Departamentului de Stat al Sănătății, New York, Albany. Cercetările au început în 1981 cu un buget de 137029 $ acordat de Departamentul Energiei al Statelor Unite, Departmentul Cercetării Energiei Biologice și Oficiul de Științe Energetice Fundamentale. În conformitate cu acest proiect de cercetare, s-a început prin identificarea și clasificarea (pe baze imunochimice) bacteriilor metanogene. Pentru aceasta, s-a realizat un grup foarte cuprinzător de antiseruri de iepure și s-au obținut probele corespunzătoare calibrate de anticorpi. Aceste probe au fost folosite pentru a preciza amprenta antigenică a metanogenilor de referință. A fost construită o hartă standard a amprentelor antigenice și este utilizată drept criteriu de referință pentru clasificarea noilor tulpini pe baza propriilor lor amprente. Au fost analizate din punctul de vedere al amprentelor lor imunochimice microorganismele izolate dintr-o foarte mare varietate de nișe ecologice, atît din S.U.A., cît și din alte țări. Este de subliniat amploarea acestei cercetări, ca ilustrativă pentru necesitățile de cercetare ale unei biotehnologii puternice și eficiente. Pentru stabilirea poziției filogenetice a noilor izolate, au fost examinate și alte date imunologice (ca reactivitatea încrucișată și diluțiile seriale) împreună cu informații din alte domenii, cum ar fi: omologiile acizilor nucleici, caracteristicile fiziologice, chimia pereților celulari etc. Disecția imunochimică a moleculelor superficiale de importanță taxonomică (determinanți[1] antigenici) se realizează cu probe de anticorpi prin intermediul experimentelor de inhibiție — blocare și al analizelor de legare directă. Aceste studii se aplică pentru identificarea și enumerarea (cuantificarea) bacteriilor metanogene în sistemele pentru producerea gazului natural din biomasă, sistemele de descompunere a resturilor și ecosistemele naturale în care producerea metanului este un component important al ciclului carbonului. Amprentele antigenice au demonstrat că anumiți metanogeni recent izolați reprezintă noi taxoni și sînt net diferiți de toți ceilalți, caracterizați anterior. Disecția imunochimică a ajutat, de asemenea, la identificarea unor componente antigenice ale suprafețelor celulare ale metanogenilor. Această cercetare necesită tehnici avansate de imunologie moleculară și inginerie limfocitară, pentru realizarea anticorpilor monoclonali. Ea ajută la îmbunătățirea biotehnologiei eliminării resturilor organice și a producerii metanului. Datele asupra amprentelor antigenice ale metanogenilor din bioreactoare servesc și pentru orientarea ingineriei genetice implicate în utilizarea acestor bacterii, astfel încît să se realizeze atît controlul eficient al agentului de bioconversie în decursul unui proces biotehnologic, cît și realizarea celui mai eficient agent de bioconversie. Cele menționate au fost posibile deoarece a existat o condiție foarte avantajoasă a procesului considerat: natura bacteriană a agentului de bioconversie, care prezintă o mare susceptibilitate la abordarea imunochimică și ulterior genetică (genomul bacterian fiind recunoscut pentru o plasticitate mai avansată, datorită structurii sale procariotice). Pe lîngă toate aceste considerații, trebuie subliniat caracterul deosebit de avansat al acestei cercetări, care a necesitat cunoștințe de biochimie și genetică (de fapt tot biochimice) de un foarte ridicat nivel. Acest exemplu dovedește, în același timp, că o cercetare biotehnologică în care este ignorată selectarea agenților de bioconversie din natură, nu are șanse de reușită, chiar dacă ea ar pretexta aspirația spre procedeele ingineriei genetice. Biotehnologia fiind o știință constituită (nu numai strict o practică) își are unul dintre cele mai importante izvoare ale puterii în dialogul cu natura, în înțelegerea legilor ei și transpunerea lor în tehnologie. Înțelegînd acest adevăr, țările dezvoltate din punct de vedere economic și științific realizează profituri enorme practicînd o cercetare activă.

Intern. Bio Energy Direct. and Handbook, 1984

M. Z.

brevete

PROCEDEU DE OBȚINERE A METACRILATULUI DE ALIL

Brevet R.S.R. nr. 89221

Invenția se referă la un procedeu de obținere a metacrilatului de alil, prin esterificarea directă a acidului metacrilic cu alcool alilic, în rcataliză acidă.

Conform procedeului, reacția decurge la temperaturi de 90—110°C și rapoarte molare alcool alilic/acid metacrilic de 3—4/1, apa rezultată din sinteză fiind eliminată sub forma unui amestec azeotropic cu alcoolul alilic, la vîrful unei coloane montate pe reactor.

Procedeul conform invenției prezintă avantajul obținerii unor randamente ridicate la conversia acidului metacrilic la metacrilat de alil.

Dosar nr. 114811
Data înregistrării: 09.06.1984
Data publicării: 15.03.1986
Int. Cl.[3]: CO7C57/04// Co7C59/54

Solicitant: Institutul de Cercetări Produse Auxiliare, Organice, Mediaș, județul Sibiu
Titular: Întreprinderea Chimică, Fălticeni, județul Botoșani

COMPOZIȚIE FUNGICIDĂ PENTRU CURĂȚAREA ȘI ÎNTREȚINEREA ARTICOLELOR DIN PIELE

Brevet R.S.R. nr. 89701

Compoziția fungicidă, conform invenției, este constituită din: 5% octil sau nonilfenol etoxilat cu 8 moli OE, 3% alcool cetilic, 2% cerezină, 2% parafină, 4% ceară de Carnauba, 5% ulei de terebentină, 10% toluen, 0,5% ulei de vaselină, 0,1% fenilmercuriborat și 68,4% apă.

Emulsia se poate folosi ca atare sau sub formă de spumă, aerosol, ambalat în butelii de tablă lăcuite în interior, de 300 ml capacitate, în raport 228 g emulsie la 22 g diclordifluormetan.

Invenția prezintă următoarele avantaje:
— manipulare și aplicare ușoară;
— economie de manoperă și utilități;

Dosar nr. 113451
Data înregistrării: 03.01.1984
Data publicării: 30.06.1986
Int. Cl.[4]: C11D3/43

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, Cluj-Napoca
Titular: Întreprinderea de Produse Cosmetice „Farmec", Cluj-Napoca

noutăţi pe meridiane

conjunctură economică

Ureea şi azotatul de amoniu – surse de azot pentru agricultură

În perioada 1984/1985, ureea şi azotatul de amoniu au avut, împreună, o pondere de 50% din totalul îngrăşămintelor chimice azotoase produse în lume şi 46,8% din totalul consumului. Concomitent cu creşterea producţiei/consumului de îngrăşăminte chimice de uree/azotat de amoniu, s-a observat o preferinţă pentru uree – ca sursă principală de azot pentru agricultură.

Astfel, în perioada 1975/1976–1984/1985 producţia de uree a crescut cu 158,4%, ajungînd la 261,1 mil t N, iar consumul cu 147,5% sau 22,8 mil t N. În aceeaşi perioadă, azotatul de amoniu a cunoscut o creştere a producţiei mondiale de 22,8% sau 11,3 mil t N în anul 1984, iar consumul a cunoscut aceeaşi evoluţie, crescînd cu 21,2% (sau 10,3 mil t N).

În prezent, ureea asigură aproximativ 35% din totalul producţiei mondiale de substanţe fertilizante cu azot şi peste 30% din consum, în timp ce azotatul de amoniu contribuie cu numai 15% la producţia şi consumul îngrăşămintelor azotoase. Pentru comparaţie, în 1974/1975 ureea reprezenta 21% din consumul de îngrăşăminte din lume, în timp ce azotatul de amoniu acoperea numai din 18% din totalul îngrăşămintelor chimice cu azot.

În cadrul acestor valori globale, există diferenţe zonale între producţia/consumul de uree/azotat de amoniu. Astfel, în Europa Occidentală, producţia de uree şi de azotat de amoniu a fost la aproximativ acelaşi nivel în 1984/1985, totalizînd 2,27 mil t N şi respectiv 2,17 mil t. În ţările din America de Nord şi Asia, a fost favorizată producţia ureei: de pildă, între 1975/1976 şi 1984/1985 producţia de azotat de amoniu a scăzut cu 30,6%, ajungînd la 915 000 t N, în timp ce producţia de uree a crescut cu 349% sau pînă la 2,84 mil t N, în aceeaşi perioadă.

Similar, în ţările Asiei, producţia de azotat de amoniu a cunoscut o creştere modestă (42,9% în aceeaşi perioadă), spre deosebire de producţia de uree al cărei volum a crescut de la 8,37 mil t N la 12,24 mil t N. În prezent, Asia produce 46,9% din totalul mondial al producţiei de uree, devenind astfel, şi în comerţ, principala zonă furnizoare şi consumatoare. În ultimii 5 ani şi în Europa Occidentală producţia de uree a depăşit pe cea de azotat de amoniu, dar azotatul de amoniu rămîne încă preferat de agricultorii, care au consumat în 1984/1985 2 mil t N, faţă de 1,1 mil t N sub formă de uree. În Europa de Răsărit, consumul de azotat de amoniu este de aproape 2 ori mai mare decît cel de uree, atingînd volumul de 6,1 mil t N în 1985/1986, comparativ cu 3,3 mil t N, în cazul ureei.

În afara Europei, consumul de uree depăşeşte pe cel de azotat de amoniu, cu excepţia Australiei şi Oceaniei.

Dezvoltarea capacităţilor de producţie. Capacitatea de producţie instalată pentru uree a crescut cu 87,8% între 1976/1977 şi 1985/1986 ajungînd la 39,8 mil t N; capacitatea mondială de producţie pentru azotatul de amoniu a crescut cu numai 19,9% ajungînd la 18,7 mil t N. Regiunile în care se situează ţările în curs de dezvoltare au cunoscut cel mai ridicat ritm de creştere a capacităţii de fabricaţie a ureei. În Africa, de pildă, capacitatea de producţie a crescut cu 482% sau de la 192 000 t/an N în 1976/1977 la 1,1 mil t/an N în 1985/1986. În Asia, capacitatea de producţie a crescut de la 10,64 mil t N la 18,64 mil t/an N, reprezentînd 46,8% din totalul capacităţii mondiale.

Pentru comparaţie, capacitatea totală de producţie a ureei în Europa a cunoscut creşteri mai modeste, de 4,27 mil t/anN în Europa Occidentală, şi 9,3 mil t/an N în Europa Răsăriteană. În America de Nord, capacitatea de producţie a crescut cu 41,3% la uree, ajungînd la 4,4 mil t/an N în aceeaşi perioadă. În contrast cu creşterea rapidă a capacităţii de fabricaţie a ureei, dezvoltarea capacităţii de producţie a azotatului de amoniu a fost mai lentă: în Europa Occidentală, a crescut cu 15,5% totalizînd 4,28 mil t/an N, iar în Europa de Răsărit, capacitatea a crescut cu 22,5% sau 7,99 mil t/an N.

În Africa, creşterea capacităţii de producţie a azotatului de amoniu a fost de 194% sau 920 000 t/an N. În America de Nord, creşterea a fost de numai 25 000 t/an N ajungînd la 3,64 mil t/an N între anii 1976/1977 şi 1985/1986.

Este evident faptul că ureea a devenit sursa mondială preferată de azot, îndeosebi în ţările în curs de dezvoltare, în timp ce azotatul de amoniu rămîne interesant îndeosebi în ţările din zona temperată a Europei. Ureea devine, de asemenea principalul sortiment de îngrăşămînt cu azot pe piaţa mondială.

Rolul preţului în preferinţele pentru uree/azotat de amoniu. Preţul ureei a determinat ca acest sortiment de substanţă fertilizantă să devină un concurent serios al azotatului de amoniu, chiar pe pieţele tradiţionale ale acestuia.

Vehicularea îngrăşămintelor azotoase. Ureea prezintă avantaje la transport faţă de azotatul de amoniu; ea conţine mai mult azot pe unitate de masă, fiind deci mai concentrată (46%) decît azotatul de amoniu (34,5%), reducînd corespunzător cheltuielile de transport. Ureea este mai puţin expusă pericolului de aglomerare, ce interesează îndeosebi zonele cu umiditate naturală ridicată. În timpul manipulării, azotatul de amoniu prezintă riscuri de explozie, din acest motiv, încă din anul 1920 azotatul de amoniu a fost amestecat cu o substanţă inertă, carbonatul de calciu (CAN), cunoscut sub denumirea de nitrocalcar.

Proprietăţile agronomice. În cele mai multe cazuri, 1 kg de N introdus în sol are acelaşi efect asupra plantelor şi recoltelor, fie că este introdus ca uree, fie ca nitrocalcar sau azotat de amoniu. În zonele temperate, se consideră că azotatul de amoniu este mai eficient: conform unor studii efectuate în acest sens, s-a dovedit că în condiţiile Angliei, de exemplu, ureea este mai puţin eficientă decît azotatul de amoniu.

Un raport întocmit de specialiştii firmei Norsk Hydro pe baza analizei a 254 de cazuri înregistrate în ultimii 13 ani, concluzionează că aplicarea ureei pe solul agricol duce, adesea, la obţinerea unor recolte mai slabe decît în cazul utilizării azotatului de amoniu. Pe solurile calcaroase este necesar să se aplice cantităţi de uree mai mari de 1,2 ori decît dacă s-ar fi folosit azotatul de amoniu.

În zona temperată a Europei, ureea este supusă mai uşor procesului rapid de descompunere în sol sau pe suprafaţa solului (are solubilitate mai ridicată în apă decît azotatul de amoniu). Amoniacul rezultat din procesul de descompunere a ureei poate inhiba dezvoltarea unor plante.

Pe de altă parte, şi azotatul de amoniu suferă transformări chimice în sol; prin procesul de denitrifiere, pierderile pot ajunge la 15 %. Acest fapt trebuie luat în considerare la alegerea sursei de azot pentru fertilizarea solului.

În zonele tropicale, subtropicale şi aride, avantajele agricole sînt de partea ureei; azotatul de amoniu este mai uşor transformat în sol în oxizi de azot care, reduşi în condiţiile solului, ajung la azot elementar, care se pierde în atmosferă.

Prognoza consumului de uree/azotat de amoniu. La nivelul anului 1987, se prognozează o creştere a consumului de îngrăşăminte azotoase de 3,5% faţă de anul anterior, sau 2,5 mil t N. În Europa Occidentală şi îndeosebi în ţările din CEE, consumul de îngrăşăminte cu azot va rămîne constant din cauza surplusului de produse agricole din zonă şi ca urmare a reducerii subsidiilor guvernamentale către fermieri. O situaţie similară este previzibilă şi pentru S.U.A., unde stocurile de produse agricole sînt estimate să ajungă la valori maxime în perioada 1986/1987.

Creşterea accentuată a consumului de îngrăşăminte azotoase se va face în ţările Europei Răsăritene şi în Asia.

Pînă la sfîrşitul actualei decade, raportul uree/azotat de amoniu va rămîne, în sfera consumului, la nivelul actual, raport determinat de mărimea actualelor capacităţi de producţie. În acest fel ureea rămîne produsul predominant; capacitatea mondială de producţie a ureei se prevede să crească cu 9,1%, sau 45,7 mil t/an pînă în anul 1989/1990. Asia va prelua cea mai mare parte a acestei creşteri care, pentru această zonă geografică, va reprezenta 14% ajungînd la 22,4 mil t/an N la finele decadei.
Următoarea regiune importantă pentru producţia ureei este Europa de Răsărit, unde capacitatea de producţie pentru uree va ajunge în 1989/1990 la volumul de 11 mil t/an N. Pentru comparaţie cu perioada luată în calcul, capacitatea mondială pentru producţia azotatului de amoniu va creşte cu numai 2,96%, atingînd 19,3 mil t/an N, continuînd să fie determinată de consum şi nu de piaţă.
Nitrogen nr. 163. sept-oct. 1986, p. 14.

G. M.

Evoluţii în industria îngrăşămintelor chimice din Grecia

Întreprinderea Nitrogenous Fertilizer Industry SA a închis fabricile de acid sulfuric şi de sulfat de amoniu amplasate la Ptolenois, în septembrie 1986. Ambele instalaţii au fost supuse unui proces de modernizare în anul 1984, ele fiind construite în anul 1964; capacitatea de producţie la care a ajuns era de 132 000 t/an; numai capacitatea instalaţiei de sulfat de amoniu a fost de 33 000 t/an.
Pe platforma chimică de la Ptolenois rămîn să funcţioneze instalaţiile de azotat de amoniu şi uree.
Fertilizer International, nr. 236, 9 oct. 1986, p. 6.

G. M.

Variabilitatea raportului N : P : K al îngrăşămintelor chimice

Valoarea raportului N:P:K este determinată de compoziţia solului agricol şi de nevoile de substanţe fertilizante ale plantelor de cultură. În tabelul 1, este prezentat acest raport, aşa cum se prezintă în diferite zone ale lumii.

Tabelul 1

RAPORTUL N: P: K AL ÎNGRĂŞĂMINTELOR CHIMICE ÎN DIFERITE ZONE GEOGRAFICE

Zona	N	P	K
Europa Occidentală	2,13	1,06	1
Europa de Răsărit	1,57	1,05	1
Africa	4,22	2,81	1
America de Nord	2,06	0,89	1
America de Sud	2,08	1,39	1
Asia/Orientul Mijlociu	8,64	2,68	1
Australia şi Oceania	1,27	3,92	1
Media mondială	2,69	1,30	1

Phosphorus & Potassium, nr. 145, sept.-oct. 1986, p. 5.

G.M.

Rafinărie modernă cu capacitatea de 5 mil. t ţiţei/an

Alaska Pacific Refining Inc (APRI) va realiza o rafinărie de petrol, în localitatea Valdez, avînd capacitatea de 5 mil t ţiţei prelucrat anual şi va fi destinată obţinerii de benzină premium, fără adaos de aditivi pe bază de Pb pentru creşterea cifrei octanice. Se vor obţine, în acelaşi timp, combustibili pentru avioane şi motorină tip Diesel. Toate produsele obţinute la parametri calitativi superiori vor fi destinate exportului în zona ţărilor din Pacific.
Reziduurile petroliere din instalaţiile de prelucrare a ţiţeiului vor fi folosite la cogenerarea electricităţii şi aburului la centrala electrică şi de termoficare din zonă.
Rafinăria va contribui la echilibrarea, parţială, a balanţei de import/export produse rafinate ale S.U.A. şi la asigurarea combustibililor petrolieri, competitivi calitativ şi ca preţ, necesari pentru piaţa din zona Alaska.
Localitatea Valdez a fost aleasă ca amplasament al noii rafinării, deoarece se situează la punctul terminal al conductei magistrale Alaska Oil Pipeline.
Realizarea proiectului va implica fonduri financiare de 750 mil dolari, fiind prima rafinărie din S.U.A. destinată să producă combustibili pentru export (aproape în totalitate), produsele sale încadrîndu-se în coeficientul de 95% produse de înaltă calitate.
Schema de automatizare concepută pentru noua rafinărie va fi capabilă să asigure acesteia o funcţionare independentă faţă de condiţiile mediului înconjurător, fiind garantată operarea în condiţii de eficienţă economică şi la randamente de transformare foarte ridicate.
Hydrocarbon Processing, oct. 1986, 65, nr. 10, p. 27.

G.M.

Dinamica utilizării capacităţii de producţie în industria rafinării ţiţeiului din S.U.A.

În tabelul 2, se prezintă principalii indicatori care caracterizează prelucrarea, prin rafinare, a ţiţeiului în S.U.A., în intervalul 1981–1985.
În perioada raportată în tabel, indicele de utilizare a capacităţii de producţie a fost de 83% faţă de ţiţeiul supus distilării; la faza de cracare acest indice a avut valoarea de 90%. Ca urmare a opririlor instalaţiilor de distilare a ţiţeiului, s-a pierdut, în aceeaşi perioadă, 800 mii barili/zi.
Hydrocarbon Processing, iul. 1986, 65, nr. 7, p. 15.

G.M.

Instalaţii de combustibili sintetici în construcţie în anul 1986

În ciuda reducerii preţului ţiţeiului, în multe zone ale lumii se desfăşoară programe de substituire a combustibililor petrolieri cu combustibili sintetici. Trecerea de la lucrări în fază experimentală la realizări industriale pare a caracteriza şi anul 1986.
În tabelul 3, sînt inventariate o parte din instalaţiile în construcţie în luna iunie 1986, dată cînd au fost prezentate în literatura de specialitate. Tabelul 3 a fost organizat pe următoarele tipuri de combustibili: alcool, combustibili gazoşi obţinuţi din gazeificarea cărbunilor şi combustibili lichizi proveniţi din chimizarea cărbunilor.

Tabelul 2

DINAMICA UTILIZĂRII CAPACITĂŢII DE PRODUCŢIE EXISTENTE ÎN S.U.A. DE RAFINARE A ŢIŢEIULUI, ÎN PERIOADA 1983—1986, MII BARILI/ZI

	Opriri complete de rafinării						Opriri parţiale, 1981/82	Total general opriri
	1981	1982	1983	1984	1985	Total		
Număr de rafinării	9	10	4	7	6	36	4	40
Capacitate ţiţei, faza de DA	534	690	206	215	273	1918	345	2263
Capacitatea de cracare	197	222	98	49	130	698	98	796
Capacitatea de cocsare	30	20	18	23	8	108	—	109

Tabelul 3

INSTALAȚII DE COMBUSTIBILI SINTETICI ÎN CONSTRUCȚIE ÎN ANUL 1986

Amplasament, firmă țară	Capacitatea de producție, mii barili/zi	Cost investiție, mii dolari	Licențiator/proiectant
A. ALCOOL — COMBUSTIBIL			
Louisiana S.U.A. Agrifuels Corp. New Ibena	2,3	75	Krupp/Halbert
Louisiana S.U.A. Mississipi River Alcohol	2,7		Speichim/Speichim
Louisiana S.U.A. Shepherd Oil Co. Jenninngs	2,2		Katzen/Katzen
Minnesota S.U.A. Minnesota Alcohol Producers Mankato	1,0	35	Butler/Litwin
Nebraska, S.U.A.:			
— Agri-Hol Inc, Holdredge	0,2		
— Central Distillers Inc. Central City	0,7	28	Butler/Butler
— Circle Eng. Corp. Omaha	1,0	35	Butler/Butler
— Nebraska Alcohol Fuels Inc. Lincoln	0,7	45	—
— Pioneer Processing Inc. Freemont	0,7	30	—
North Dakota, S.U.A. Oakes Eng. Corp., Oakes	0,7	29	Butler/Butler
Texas, S.U.A. Mortex Alcohol Co, Houston	0,7		Improtec/How Baker
Paineras, Brazilia Co. Agroalcool Paineras	0,7	7,5	Krupp; Wolf/Setal
Utinga, Brazilia, Usina Leao	Extindere	1,0	IPE/IPE
Kingston, Jamaica Tropicana International	1,4	4,0	Butler/Butler
St, Croix, Insulele Virgine Virgin Islands Ethanol	3,5	7,8	Butler/Butler
B. CĂRBUNE GAZEIFICAT			
Louisiana, S.U.A. Dow Chemical Co	2,9	68	Dow/Dow Eng.
Chao Zhou, China Chao Zhou Glazed	20 t/zi		..../Nuoval
Tengxian, China China National Tech. Import	200 t/zi		Texaco/Bechtel
Dian Bai, China Dian Bai Ceramic Factory	20 t/zi		..../Nuoval
Xian, China Xian Gas Co.	200 t/zi		Babcook/Babcook
C. CĂRBUNE LICHEFIAT			
Marwel, Victoria, Australia Brown Coal Liquefaction	50 t/zi	270	Nippon/Davy McKee

Hydrocarbon Processing, Sect. 2, iun. 1986.

G.M.

Importul de îngrășăminte chimice al Angliei

În perioada ianuarie – august 1985/1986, importul de îngrășăminte chimice al Angliei a evoluat conform datelor din tabelul 4.

Tabelul 4

IMPORTUL UNOR ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE AZOTOASE ÎN ANGLIA ÎN PERIOADA 1985 ȘI 1986, MII T SUBSTANȚĂ ACTIVĂ

	Uree		Azotat de amoniu	
	1986	1985	1986	1985
TOTAL	225	54,4	287,2	321,1
din care, din:				
— Belgia	70	3,0	41,0	82,8
— Olanda	24,6	8,4	133,4	95,0
— Scoția	52	28,8	1,1	0,2
— Franța	—	—	10,6	11,6
— U.R.S.S.	34,2	—	—	—
— R.D. Germană	13,0	6,6	—	—
— Polonia	2,4	—	21,3	23,3
— Ungaria	6,1	2,4	13,0	13,4
— România	0,1	—	23,9	35,9
— Trinidad	11,7	—	—	—
— Tunisia	—	—	4,1	3,6

Este evidentă deplasarea cantității de îngrășăminte chimice azotoase de la sortimentul azotat de amoniu (321,1 mii t importate în anul 1985, față de 287,2 mii t importate în anul 1986) la uree, al cărei volum de import a crescut de circa 4 ori în interval de numai un an.

Fertilizer International, nr. 239, 20 nov., 1986, p. 9.

G.M.

Evoluția indicelui prețului îngrășămintelor chimice

Dacă se consideră indicele prețurilor în anul 1975 = 100, pentru unele grupe de produse, evoluția indicelui prețurilor în perioada 1975–1985 este cea redată în tabelul 5.

Tabelul 5

INDICELE PREȚURILOR UNOR GRUPE DE PRODUSE ÎN PERIOADA 1975—1985 ÎN ECONOMIA MONDIALĂ (1975 = 100)

Grupa de produse	Indice de preț în 1985
Petrol	259
Îngrășăminte chimice	57
Produse alimentare	105
Cereale	93

La un preț relativ constant al produselor alimentare și al cerealelor (aprecierile indicelui prețurilor la aceste produse aparțin FAO „Commodity Review and Outlook 1985/1986"), prețul îngrășămintelor chimice a scăzut în 10 ani la aproape jumătate, ducînd la concluzia că este avantajos să se consume îngrășăminte chimice ieftine, pentru a obține sporuri de recoltă ce se evaluează în prețuri relativ mari.

Pe de altă parte, compararea cu creșterea prețului țițeiului explică, parțial, eficiența scăzută, sau inexistentă uneori, a fabricației îngrășămintelor chimice azotoase (energointensive) și eforturile cerute activității de modernizare de reducere a consumului energetic necesar obținerii acestor produse energointensive.

Fertilizer International, nr. 239, 20 nov. 1986, p. 21.

G.M.

Instalații pentru recuperarea azotului și hidrogenului rezidual

Recuperarea hidrogenului rezidual provenit din industria chimică, petrochimică și siderurgică (de la cocsarea huilei) duce la conservarea resurselor naturale de gaze combustibile sau petroliere, reduce consumul energetic de fabricare a hidrogenului și permite obținerea unei eficiențe economice semnificative, atunci cînd hidrogenul este folosit ca materie primă în industria chimică, petrochimică sau siderurgică (reducerea directă a minereului de fier) comparativ cu utilizarea lui drept combustibil.

Dacă este urmărită concomitent și valorificarea azotului rezidual (provenit îndeosebi de la instalațiile de fabricare a oxigenului din aer) se obțin cele două materii prime corespunzătoare sintezei amoniacului – cap de serie în fabricarea îngrășămintelor chimice azotoase.

Progresele înregistrate în dezvoltarea tehnicilor de separare/concentrare a hidrogenului și azotului, ca de exemplu separarea criogenică și prin intermediul membranelor semipermeabile, explică amploarea instalațiilor de valorificare a acestor subproduse. În tabelul 6, sînt prezentate instalații existente în construcție în luna iunie 1986.

Tabelul 6

INSTALAȚII DE VALORIFICARE A HIDROGENULUI ȘI AZOTULUI REZIDUAL

Țara, localitatea, tipul instalației	Capacitatea instalației, mil. cu.ft/zi (1 cu.ft = = 28,317 dmc)	Licență
1	2	3
S.U.A., Louisiana:		
— recuperare hidrogen	9,6	...
— purificare hidrogen	11,1	U.C.C.
S.U.A., Minnesota:		
— recuperare hidrogen	6,0	...
S.U.A., Texas:		
— purificare hidrogen	8,0	Howe-Baker
S.U.A., Wyoming:		
— recuperare azot	300	K.R.S.
	240	K.R.S.
	190	K.R.S.
	40	K.R.S.
Canada, Ontario:		
— purificare hidrogen	40	...
Grecia:		
— purificare hidrogen	33	U.C.C
Olanda:		
— purificare hidrogen	2,2	U.C.C.
Scoția:		
— recuperare hidrogen	52,8	...
U.R.S.S.:		
— recuperare hidrogen	23,3	Monsanto
	23,3	Monsanto
	25,1	Monsanto
Iugoslavia:		
— purificare hidrogen	1,4	U.C.C.
Egipt:		
— purificare hidrogen	1,4	U.C.C.
Irak:		
— recuperare hidrogen	10,8	Costain
Kuweit:		
— recuperare hidrogen	extindere 22,0	Linde
Arabia Saudită:		
— purificare hidrogen	3,1	...
India:		
— purificare hidrogen	0,4	U.C.C.
— recuperare hidrogen	10,0	Air Liquide

1	2	3
China:		
— recuperare hidrogen	1,5	Monsanto
	1,5	Monsanto
	3,4	Monsanto
	8,0	Monsanto
	9,7	Monsanto
	8,4	Monsanto
	8,1	Monsanto
	9,5	Monsanto
— purificare hidrogen	3,6	U.C.C.
Japonia:		
— purificare hidrogen	0,8	U.C.C.
	0,9	U.C.C.
	0,5	U.C.C.
Pakistan:		
— recuperare hidrogen	8,9	Costain
Coreea de Sud:		
— recuperare hidrogen	3,0	Badger
Taiwan:		
— recuperare hidrogen	3,9	Air Liquide
	10,0	Air Liquide
— purificare hidrogen	35,0	U.C.C.
	17,0	U.C.C.

Hydrocarbon Processing, iun. 1986, HPI Construction Box.

G.M.

• tehnico-științifice

Tehnici îmbunătățite pentru producerea fosfaților de amoniu

Fosfații de amoniu se obțin prin neutralizarea acidului fosforic cu amoniac. În funcție de cantitatea de amoniac folosită în reacție, se poate obține monofosfatul de amoniu (MAP) sau diamoniufosfatul (DAP); de obicei, cei doi componenți sînt produși sub formă granulată.

Procedeul cel mai răspîndit de obținere a fosfaților de amoniu este procedeul de reacție în șlam, care folosește un amoniator-granulator și un aparat de preneutralizare. O cantitate mică din acidul fosforic introdus în reacție este preluată și introdusă într-un scruber pentru neutralizarea gazelor rezultate din faza de granulare. Soluția rezultată din scruber este amestecată cu fluxul principal de acid fosforic și trimisă în preneutralizator, unde sînt alimentate și amoniacul și apa necesare procesului.

Timpul de reacție în preneutralizator este stabilit în funcție de raportul impus între componenții N:P. Cînd se produce MAP, raportul molar NH_3: H_3PO_4 în preneutralizator se menține la 0,5—0,7; dacă produsul urmărit este sortimentul DAP, raportul este de 1,3—1,4.

Din preneutralizator, materialul parțial reacționat (denumit și șlam) este pompat la faza de granulare, unde este pulverizat peste un material reciclat solid (produs cu dimensiunea granulelor sub și peste standard). În acest timp, se adaugă amoniac în granulator, pentru a se obține un raport molar NH_3: H_3PO_4 de 1,0 pentru MAP și 1,8 cînd produsul urmărit este DAP.

Deoarece reacția chimică din preneutralizator este exotermă, o parte din apa din proces se evaporă. Produsul umed părăsește granulatorul, apoi este supus operației de uscare, sitare și răcire, după care se trimite la depozit. Granulele supradimensionate (refuzul de pe sită) sînt mărcinate și, împreună cu granulele subdimensionate, se reciclează la faza de granulare.

Înainte de a fi îndepărtate în atmosferă, gazele din preneutralizator, granulator și uscător trec prin scruber, unde amoniacul este recuperat.

În anumite zone agricole, fosfații de amoniu sînt folosiți ca atare, drept substanțe fertilizante; în alte regiuni, fosfații sînt amestecați, în fază solidă, pentru a da, în final, produse de tipul N:P sau N:P:K.

Îmbunătățirea granulării în fază de șlam. Procedeul de granulare în fază de șlam prezintă unele dificultăți în operare. De exemplu, masa de reacție (șlamul) se pompează greu din preneutralizator, iar debitul acestuia pune probleme de măsurare.

Reducerea consumului energetic al reacției de neutralizare a acidului fosforic se face prin respectarea raporturilor stoichiometrice prescrise între reactanți și controlul bilanțului apei din proces, cunoscînd că preluarea căldurii de reacție se face cu ajutorul apei. Excesul de apă este îndepărtat, la rîndul său, în faza de uscare a produsului finit. Din totalul energiei consumate în proces, numai faza de uscare intervine cu o pondere de 49% pentru MAP și 36% pentru cazul fabricării DAP.

Volumul apei introduse în sistem influențează rata reciclării și, în concluzie, și dimensiunile utilajelor; din acest motiv cantitatea de apă din proces trebuie să se mențină la minimum.

Echipamentul pentru vehicularea materialelor implicate în proces are o pondere valorică importantă în totalul fondurilor fixe ale instalației industriale și poate fi critic pentru creșterea capacității de producție. Principalele îmbunătățiri ce pot fi aduse instalației și procesului tehnologic, din punctul de vedere al balanței apei și al echipamentului de vehiculare a reactanților și produselor finite sînt de natura următoare:

— perfecționarea echipamentelor de pompare, transfer de masă etc;

— modificarea raportului de recirculare a masei de reacție și îmbunătățirea tehnicii, de control al acestui raport, în scopul menținerii lui la valori constante;

— îmbunătățirea tehnicii de vehiculare a șlamului și a distribuției acestuia în proces;

— recuperarea căldurii de reacție;

— perfecționări ale fazei de amonizare și spălare a gazului rezidual.

Fără îndoială, cea mai importantă îmbunătățire a tehnologiei de fabricare a fosfaților de amoniu și a îngrășămintelor de tip N:P:K se referă la creșterea eficienței energetice, eliminarea necesității fazei de preneutralizare, obiective ce se realizează prin recurgerea la reactorul tip țeavă. Acest nou tip de reactor este larg folosit în ultimii 5 ani, atît în instalațiile noi, cît și în cele vechi de obținere a fosfaților de amoniu.

Tehnologia reactorului tip țeavă. Într-un reactor tip țeavă, reactanții se introduc pentru a reacționa. Cea mai frecventă formă de reactor utilizat este sub forma literei T: la unul din capete este situat un preamestecător în care amoniacul se introduce în plan orizontal. În același plan, dar la un unghi de 90° este introdus în preamestecător acidul fosforic și, uneori, acidul sulfuric. Reacția dintre amoniac și acidul fosforic are loc în interiorul țevii, rezultînd monoamoniufosfat (MAP) care se descarcă, sub formă de șlam, la extremitatea țevii, direct în aparatul de granulare.

Faza de amonizare poate fi extinsă spre a fi folosită și la încorporarea în masa de reacție a unor materiale solide, mai ales în cazul fabricării N:P:K; această amestecare se face direct în granulator. De

cele mai multe ori, granulatorul este de tip tambur.

Reactorul tip țeavă, înlocuiește preneutralizatorul convențional, simplifică operarea instalației, nu impune pomparea șlamului și astfel se reduc costurile de fabricație. Un alt avantaj este acela că reactorul tip țeavă dă posibilitatea obținerii unei mase de reacție mai concentrată decît în sistemul cu preneutralizator, iar cantitatea de apă ce se adaugă în proces este mai mică, ceea ce determină folosirea acidului fosforic cu concentrația de 54% P_2O_5 în locul celui de 40—32% P_2O_5. Este posibilă, de asemenea, și reducerea ratei de reciclu ce are ca urmare reducerea dimensiunilor echipamentului de vehiculare, în instalațiile noi, sau poate fi crescută capacitatea de producție, în instalațiile vechi. În tehnologia de reacție cu reactor tip țeavă, este evaporată o cantitate mai mare de apă, decît în reactoarele convenționale, apă ce se regăsește sub formă de vapori și se separă în granulator. Acest fapt face posibilă reducerea consumului energetic al întregului proces de fabricație, deoarece este necesară o cantitate mai redusă de energie la faza de uscare a produsului finit. În instalațiile vechi, supuse procesului de modernizare, uscătorul devine inutil și poate fi folosit drept răcitor. Consumurile specifice celor două tipuri de reactoare sînt redate în tabelul 1.

Tabelul 1

CONSUMURILE TEHNOLOGICE ALE FAZEI DE REACȚIE LA FABRICAREA FOSFAȚILOR DE AMONIU CU REACTOR CONVENȚIONAL (PRENEUTRALIZATOR) ȘI TIP ȚEAVĂ

Parametrul, consum	Tipul reactorului:	
	preneutralizator	țeavă
Energie electrică kWh/t	45	35
Combustibil, MJ/t	300	0
Apă de proces, l	135	35

Un alt avantaj al reactorului tip țeavă îl constituie faptul că întreg conținutul de P_2O_5 din DAP se găsește sub formă solubilă; mai mult de 99,7% este solubil ca soluție de citrat.

În continuare vor fi prezentate principalele procedee de fabricație care utilizează reactorul tip țeavă pentru obținerea îngrășămintelor fosfatice din acid fosforic.

Procedeul Uhde GmbH. Analiza prin computer (simulare) a tehnologiei de fabricare a îngrășămintelor fosfatice pornind de la acid fosforic și amoniac a arătat că trebuie operate modificări ale procesului tehnologic convențional în sensul următor:

— reglarea debitului aerului de ventilare a reactorului;

— realizarea unui circuit separat pentru fluidul din scruber (faza lichidă);

— supradimensionarea granulatorului;

— utilizarea ca materie primă a amoniacului lichid.

O importanță mare are, în schema tehnologică a firmei Uhde, faza de spălare, care poate fi concepută în sistem închis sau deschis. Ambele sisteme se bazează pe folosirea unei părți din acidul fosforic introdus în sistem pentru a neutraliza vaporii de amoniac proveniți de la fazele de granulare și uscare (ca abgaze). În sistemul deschis, gazele uzate sînt, în final, spălate cu apă; în sistemul închis, neutralizarea finală se efectuează separat cu o soluție diluată de sulfat de amoniu, lichidul rezultat la baza turnului reciclîndu-se în proces și amestecîndu-se cu acid sulfuric și amoniac la intrare în reactor.

Pentru o instalație cu capacitatea de 1 000 t/zi DAP sînt utilizate două reactoare tip țeavă, fiecare putînd să producă 25—60% din capacitatea totală de producție. Masa de reacție se descarcă din reactorul tip țeavă în granulator unde se separă o fracțiune de reciclu, caracterizată printr-un raport față de debitul de intrare de 3—4.

Temperatura în reactor se menține la 100—110°C prin intermediul aerului proaspăt introdus cu un ventilator; conținutul de umiditate al produsului în faza de granulare este de 2,6—2,8%. După ce părăsește granulatorul, produsul este uscat și răcit cu un curent de aer, pînă la temperatura mediului ambiant. Produsul este, în continuare, sitat, granulele sub și peste standard se reciclează; granulele care corespund dimensional standardului pentru produsul comercial sînt răcite într-un aparat ce funcționează cu răcire în pat fluidizat.

În general, în aceeași instalație, pot fi obținute mai multe tipuri de produse de tip NPK prin adăugarea materiilor prime corespunzătoare. În funcție de produsul dorit, aceste materii prime pot fi solide sau lichide; cele solide se mărunțesc la finețe sub 2 mm și se introduc, de obicei, în sistemul de reciclu; cele lichide se trimit direct în granulator. Consumurile tehnologice de materii prime și utilități sînt prezentate în tabelul 2.

Procedeul SA Cros. Procedeul a fost elaborat de firma Cros din Barcelona și se folosește în mai multe instalații industriale.

Pentru producerea sortimentului DAP, fluxul tehnologic este similar cu cel din procedeul convențional în care reactorul tip țeavă a înlocuit preneutralizatorul. Masa de reacție ce părăsește reactorul conține 4—5% umiditate, față de 12—14% cît ar fi reprezentat conținutul de umiditate în procedeul convențional.

La faza de granulare, controlul temperaturii nu se poate asigura numai pe seama aerului ventilat, de aceea se recurge la o rată de reciclu mai mare, de 4:1, pentru a se ajunge la temperatura de 90°C.

Dacă se dorește obținerea îngrășămintelor tip NPK multicomponente, în procedeul SA Cros se prevede o instalație dotată atît cu reactor tip țeavă, cît și cu preneutralizator; asemenea instalație funcționează în Tunisia, la o capacitate

Tabelul 2

CONSUMURI SPECIFICE DE MATERII PRIME ȘI UTILITĂȚI ÎN PROCEDEUL UHDE

	Corespunzător produsului	
	DAP	N : P : K
Materii prime, kg/t		
— acid fosforic, 45% P_2O_5	1035,2	382,7
— acid sulfuric, 100% H_2SO_4	49,6	35,9
— amoniac lichid	221,9	61,2
— azotat de amoniu, 96% soluție	0,0	362,0
— sare de potasiu, 60% K_2O	0,0	286,2
Utilități:		
— apă de proces, m^3/t	0,005	0,144
— abur de joasă presiune, kg/t	30	22
— energie electrică, kWh/t	35	35
— gaze naturale, Nm^3/t	0,0	3,4
— aer instrumental, Nm^3/h	55	55

de 1 200 t/zi DAP sau 1 500 t/zi NPK. În această instalație, reactorul tip țeavă și preneutralizatorul pot fi folosite împreună sau separat: prin reactorul tip țeavă se obține pînă la 50% din fosfatul de amoniu corespunzător capacității nominale de producție, iar cu preneutralizator pînă la 70%.

Preneutralizatorul este astfel proiectat încît să asigure un timp de reacție mai scăzut decît în instalațiile convenționale; are dimensiunile constructive mai mici și duce la obținerea unei mase de reacție cu conținut scăzut de P_2O_5 insolubil.

Amoniacul lichid este alimentat atît în preneutralizator cît și în reactorul tip țeavă, printr-o conductă cu diametrul de 7,62 cm. Raportul între P:N în compoziția masei de reacție, în ambele variante tehnologice, cînd se urmărește obținerea DAP, este de 1,45—1,50, ajungînd la 1,97 la faza de granulare pe seama aportului amoniacului lichid.

În timpul probelor tehnologice ale unei instalații cu capacitatea de 1 500 t/zi DAP, s-a lucrat cu o productivitate de 270—280 t/h, o rație de reciclu variind între 2,8—3,2 și la un consum energetic de 18—22 kWh/t. Aproape 60—65% din masa de reacție este obținută în preneutralizator, restul provine de la reactorul tip țeavă. Cînd instalația este destinată producerii NPK, iar ca materie primă se folosește azotatul de amoniu sau ureea, la faza de granulare se recurge la un granulator tip tambur cu diametrul de 3,5 m; din acesta, produsul finit are la ieșire temperatura de 88—93°C și o umiditate de 1,7—2,6%.

Consumurile specifice procedeului SA Cros sînt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

CONSUMURI SPECIFICE DE MATERII PRIME ŞI ENERGETICE LA PROCEDEUL SA CROS

	Produsul finit urmărit:	
	DAP tip 18—46—0[1]	DAP tip 11—51—0[2]
Materii prime:		
— amoniac, kg/t	221	135
— acid fosforic (P_2O_5), kg/t[3,4]	465	524
— acid sulfuric, cu/fără umplutură kg/t[5]	60	10
Utilităţi:		
— combustibil[6] kg/t	sub 4	sub 2
— energie electrică, kWh/t	25	19
— abur, kg/t	25	15

NOTĂ:
1) sistem mixt: preneutralizator + reactor tip ţeavă, rată de reciclu 3 : 1.
2) numai reactor tip ţeavă, rata de reciclu 2 : 1.
3) acid concentrat 54%, acid diluat 28%.
4) concentraţia medie la alimentare a instalaţiei este de 41—42% la sortimentul DAP şi 47—48% la sortimentul MAP, exprimat ca P_2O_5.
5) depinde de sortiment şi de calitatea acidului fosforic.
6) la un conţinut de apă de 1,5%.

Procedeul ERT — ESPINDESA. Caracteristica principală a procedeului dezvoltat de firma ERT — ESPINDESA din Madrid este aceea că obţinerea MAP sau DAP se face într-o singură fază, în interiorul reactorului tip ţeavă, fără a fi necesară faza ulterioară, din procedeele convenţionale de amonizare. Urmarea acestei caracteristici este simplificarea fabricaţiei şi obţinerea mai uşoară a granulelor sau pulberii de produs fertilizant. Cînd se urmăreşte ca produsul finit să rezulte sub formă de pulbere, reactorul tip ţeavă este astfel poziţionat, încît produsul se descarcă pe la partea superioară. Conform acestei scheme, se produce industrial, în Spania sortimentul MAP, începînd cu anul 1981. Raportul molar între NH_3 şi H_3PO_4 este reglat în funcţie de calitatea produsului urmărit a se obţine; umiditatea este controlată astfel ca, în final, produsul să conţină 4—6% apă. Turnul de uscare are înălţimea de 17 m: la partea inferioară se descarcă produsul finit pulverulent (sortimentul MAP), al cărui unghi de taluz este de 60° (cunoaşterea lui este necesară pentru proiectarea sistemului de transport al produsului).

Acidul fosforic necesar desfăşurării procedeului ERT-ESPINDESA se introduce în proces prin intermediul a două scrubere unde neutralizează amoniacul pierdut (rezidual) de la faza de granulare. De aici, cu raportul molar $NH_3:H_3PO_4$ de circa 0,25, amestecul se introduce în reactor unde raportul molar este crescut la 1,9—2,05 prin adaos de amoniac, în funcţie de impurităţile existente în compoziţia acidului fosforic.

Din cauza acestor impurităţi, este necesar ca reactorul tip ţeavă să fie construit din oţel inoxidabil tip 316 L sau Uranus 36. Unele reactoare astfel construite sînt în funcţiune de 3 ani. Diametrul şi lungimea reactorului tip ţeavă se stabilesc în funcţie de capacitatea de reacţie; pentru o producţie de 25 t/h DAP, reactorul are următoarele dimensiuni: diametrul 10,2 cm, lungimea 6,1 m; din aceasta 1,52 m se situează în interiorul tamburului de granulare unde se face descărcarea directă a masei de reacţie. În granulator, nu se mai adaugă amoniac; rata de reciclu poate fi menţinută la 2,5—3,5, iar la ieşirea din granulator conţinutul în umiditate al DAP este sub 3%. Uscarea are loc într-un uscător rotativ, după care produsul este, în final, sitat. Gazele reziduale din granulator sînt dirijate spre bateria de scrubere de spălare-neutralizare (din care ultimul scruber funcţionează sub vacuum) şi, în final, sînt descărcate în atmosferă. Consumurile specifice procedeului descris, pentru obţinerea sortimentului DAP sînt înscrise în tabelul 4.

Tabelul 4

CONSUMURILE SPECIFICE DE MATERII PRIME ŞI UTILITĂŢI LA PROCEDEUL ERT — — ESPINDESA

	Consum specific pentru obţinerea a 1 t DAP
Materii prime:	
— amoniac, 100%, t	0,221
— acid fosforic, 100% P_2O_5, t	0,463
Utilităţi:	
— abur, kg	1
— energie electrică, kWh	25
— combustibil petrolier, kg	2

Procedeul CdF Chimie AZF. O companie (GESA), subsidiară firmei CdF Chimie AZF din Paris operează un reactor tip ţeavă, încă din anul 1974. Iniţial, a fost folosit un reactor unic, tip ţeavă, din care masa de reacţie se descărca direct în granulator; cu acest tip de reactor şi de schemă tehnologică a fost obţinut sortimentul de îngrăşăminte chimice 6—15—30 şi 16—20—0.

Pentru sortimentele de tip 17—17—30, 18—22—12 sau 23—23—0 bazate pe fosfatul de amoniu şi azotatul de amoniu ca materii intermediare a trebuit să se lucreze la raporturi mari de recirculare, mai mari chiar decît în procedeul convenţional cu preneutralizator. Raportul mare de reciclu este impus de introducerea masei de reacţie sub formă vîscoasă (ca şlam) şi a aburului de temperatură ridicată în granulator care are ca efect creşterea temperaturii materialului granulat şi scăderea solubilităţii substanţei fertilizante în faza lichdă.

Amplasarea unui al doilea reactor tip ţeavă în zona uscătorului urmăreşte mai bine relaţia energie termică-solubilitate, în fluxul de producţie. Reactorul tip ţeavă, vicinal granulatorului este proiectat să preia o parte din acidul fosforic alimentat în proces, o parte din amoniacul lichid şi alte materii prime, inclusiv lichidul de reciclare; aici se introduce şi azotatul de amoniu sau ureea cînd nu sînt adăugate direct în reactor.

Raportul de amonoliză poate varia, în funcţie de calitatea produsului, între 0,6—1,4.

Reactorul tip ţeavă, situat lîngă uscător este alimentat numai cu amoniac şi acid fosforic: raportul N:P este stabilit la 1,05, corespunzător obţinerii sortimentului MAP; presiunea se menţine între 3—5 bari. Gazele din granulator şi uscător sînt neutralizate în scrubere tip Venturi, de la care se reciclează fosfatul de amoniu, sulfatul de amoniu sau soluţiile de sulfat/fosfat de amoniu.

Cînd este necesar să se introducă în sistem acid sulfuric şi fosforic, aceştia se introduc prin reactorul tip ţeavă. În final, gazele din proces sînt îndepărtate în atmosferă, după ce au trecut printr-un ciclon în care este pulverizată o soluţie acidă.

Cînd produsul final urmărit este DAP, aproximativ 50% din acidul fosforic introdus în proces este alimentat prin reactorul tip ţeavă vicinal granulatorului. Cea mai mare parte din DAP astfel format provine din faza de granulare (datele de operare sînt redate în tabelul 5). La fabricarea MAP, în faza de uscare, raportul de reciclu poate fi redus aproape de valoarea 3, cînd cantitatea de energie provenită din reacţia exotermă de neutralizare a acidului fosforic cu amoniac este mai deplin utilizată la uscarea produsului.

Procedeul Tennessee Valley Authority. Firma Tennesse Valley Authority (TVA) a dezvoltat tehnologia reactorului tip ţeavă şi apreciază că 30 asemenea instalaţii au fost construite pe teritoriul S.U.A. În reactorul tip ţeavă, construit sub formă de T sau în cruce, amoniacul este introdus în sistem prin axul orizontal, iar acidul fosforic se introduce prin ştuţul amplasat în unghi drept faţă de axul orizontal. Presiunea de lucru este situată sub presiunea atmosferică; reactorul cu construcţie în cruce a fost testat în ultimii 5 ani, la presiunea de 2—7 kgf/cm², prezentînd în exploatare următoarele avantaje:

— masa de reacţie are un punct de fierbere ridicat permiţînd reducerea pierderilor de amoniac cînd materialul este pulverizat în interiorul granulatorului şi, astfel, masa de reacţie cu viscozitate mai ridicată asigură o distribuţie mai uniformă, condiţie pentru o calitate superioară a produsului;

— dacă masa de reacţie are un conţinut de umiditate mai scăzut, aceasta înseamnă că mai puţină apă intră în granulator şi deci, poate fi redusă rata reciclului. În

Tabelul 5

DISTRIBUȚIA MATERIILOR PRIME ÎN CAZUL OBȚINERII SORTIMENTULUI DAP, ÎN PROCEDEUL AZF,%

Faza	H_2SO_4	NH_3
Reactor tip țeavă, în răcitor	50	28
Reactor tip țeavă în granulator	37	29
Granulator	—	43
Scruber	13	18*

* provenit din pierderile din granulator.

masa de reacție, conținutul de apă este de 4—6%;
— cantitatea de apă din materialul din granulator se menține la un nivel scăzut, din cauză că particulele pulverulente rezultate din reactorul tip țeavă au diametrul redus și, deci, o suprafață de schimb de căldură mare, prin care umiditatea se îndepărtează din masa de reacție.

Reactorul ce funcționează sub presiune este confecționat din oțel inoxidabil tip 316L; conducta are diametrul de 25,4 cm și lungimea de 13,72 m. Aproximativ 10,36 m se găsesc situați în afara granulatorului, iar această porțiune este înclinată la 10° față de orizontală. Această zonă este în întregime izolată termic.

Amoniacul gazos este alimentat direct în conductă; masa de reacție este pulverizată în granulator la o distanță de peretele acestuia de 0,92 m. Viteza aerului în granulator se recomandă să fie de 1,22 m/s.

În instalația industrială cu reactorul tip cruce din Florida — S.U.A. se pot obține îngrășăminte chimice de tipul MAP, DAP, și polifosfat de amoniu. DAP se obține la o productivitate a instalației de 55 t/h.

Phosphorus & Potassium, nr 144, iul.-aug. 1986, p. 27—37.

G.M.

Incendiu într-o instalație de îngrășăminte chimice

În localitatea Billingham, pe o platformă industrială a firmei engleze Imperial Chemical Industry (I.C.I.) a avut loc un incendiu soldat cu răniți și scoaterea din funcțiune a instalației de compoundare a îngrășămintelor chimice (îngrășăminte mixte).

Incendiul s-a produs în octombrie 1986, ca urmare a unei supraîncălziri apărute în zona de uscare a îngrășămintelor chimice din instalația de 475 000 t/an. Substanțele fertilizante depozitate în zonă s-au descompus rapid, iar vaporii nitroși s-au împrăștiat în zonă, blocînd circulația pe șosele.

Valoarea pagubelor ca și timpul necesar punerii în funcțiune a instalațiilor accidentate nu sînt încă evaluate, la data comunicării accidentului. Alte instalații de îngrășăminte chimice azotoase existente pe platforma industrială de la Billingham nu au fost afectate de incendiu și continuă să funcționeze normal.
Nu vor fi întrerupte livrările de îngrășăminte chimice mixte către beneficiari, din cauza stocurilor existente la alte platforme industriale ale firmei I.C.I. (la Complexul Severnside de 275 000 t/an, Barton-on-Humber de 165 000 t/an).

Fertilizer International, nr. 236, 6 nov. 1986, p. 3.

G.M.

Opțiuni strategice pentru producătorii de îngrășăminte fosfatice din Europa Occidentală

Cuvîntul de ordine în lumea producătorilor de îngrășăminte fosfatice din Europa Occidentală este acela de „supraviețuire". Pentru evoluții viitoare, favorabile producătorilor, se recomandă a se ține seama de:
— dezvoltarea sorturilor de îngrășăminte chimice speciale pe bază de P_2O_5 și NPK care să asigure un profit mai ridicat;
— utilizarea materiilor prime mai ieftine;
— îmbunătățirea tehnologiilor pentru a reduce costurile de fabricație;
— importarea de acid fosforic, materie primă pentru obținerea îngrășămintelor chimice fosfatice;
— extinderea cooperării cu alți producători din aceeași zonă.
Este necesară diminuarea volumului producției sortimentelor de tipul SSP, TSP, NPK 15—15—15, deoarece aceste sortimente sînt fabricate de toți producătorii de îngrășăminte chimice fosfatice și, evident, au prețuri scăzute.
— să se aibă în vedere dirijarea fabricației către sorturi cu solubilitate controlată în sol, îngrășăminte destinate uzului horticol. Îmbunătățirea calității în scopul creșterii eficienței la aplicare este un alt criteriu pentru producătorii care doresc să-și mențină fabricația în limite acceptabile de rentabilitate.

Printre tehnologiile cărora li se prevede un viitor pozitiv (comercial), este recomandată tehnologia Odda a Firmei BASF, în care roca fosfatică este atacată cu acid azotic, evitîndu-se consumul de acid sulfuric.

Phosphorus & Potassium, nr. 145, sept.-oct. 1986, p. 186.

G.M.

Îngrășămînt chimic tip „cosmic" produs în U.R.S.S.

În U.R.S.S., a fost elaborată receptura și tehnologia pentru producerea, pe scară industrială, a unui nou tip de îngrășămînt chimic destinat agriculturii, care are la bază compoziția chimică a substanțelor fertilizante ce s-au găsit în meteoritul Tungus.

Meteoritul a căzut pe teritoriul U.R.S.S. și a făcut, ca în zona de impact cu pămîntul, vegetația să crească mai abundent decît în zona alăturată. Specialiștii sovietici de la Institutul de ameliorare a solului în scopuri agricole — ale căror lucrări au stat la baza noului produs — au stabilit că în receptura îngrășămintelor chimice tip „cosmic" să fie incluse o varietate de substanțe fertilizante care s-au găsit în meteorit, ca de exemplu, seleniu, bromul, argintul, mercurul, zincul etc.
Cartoful crescut în prezența unui asemenea produs fertilizant are o producție cu 50% mai mare decît în lipsa acestuia.

Fertilizer International, nr. 238, 6 nov. 1986, p 4.

G. M.

Procedeu nou pentru recuperarea sulfului elementar

Societatea PDIL a pus la punct un procedeu pentru recuperarea sulfului elementar din pirite care conțin 8—10% sulf și aproximativ 5% carbon.
Recuperarea sulfului se realizează într-un cuptor vertical cu sertar în care se alimentează noduli de pirită și cocs sfărîmat. Pe măsură ce amestecul se prăjește, se eliberează bioxid de sulf care la rîndul său reacționează cu carbonul și se formează sulf elementar. Sulful trece în gazele reziduale din care este apoi recuperat.

Sulphur, nr. 187, nov.-dec. 1986, p. 26.

L. B.

Un nou procedeu de conversie a olefinelor în hidrocarburi aromatice

Un procedeu nou pentru conversia olefinelor și a parafinelor ușoare în benzen, toluen, xilen etc. a fost pus la punct de societatea Mobil Research and Development, S.U.A.
Acest procedeu utilizează ca materii prime benzină de piroliză, benzină de cracare etc. Partea principală a procedeului o reprezintă catalizatorul care este un zeolit HZSM-5 cu un raport SiO_2/Al_2O_3 de 70%. Operația se efectuează la 538°C sub 1—20 at iar randamentele sînt în funcție numai de conținutul în hidrogen a încărcăturii.
Procedeul este viabil din punct de vedere economic datorită stabilității catalizatorului care poate fi regenerat.

Informations Chimie, nr. 272, mai 1986, p. 92.

L. B.

Extractor lichid — lichid cu disc turnant

Laboratorul de studiu aerodinamic de la Poitiers, Franța a pus la punct un extractor lichid—lichid cu disc turnant a căror condiții optime de funcționare pot fi determinate în funcție de caracteristicile hidrodinamice și de extracție pentru un cuplu dat de lichide și cu viteze de rotație fixate. Acest aparat putînd să funcționeze în regim laminar este în special bine adaptat la extracția moleculelor fragile (molecule naturale — macromolecule). În plus absența unui amestec intim între fazele sub formă de emulsie elimină necesitatea unei operații de decantare sau de separare. În configurația sa actuală, aparatul poate funcționa atît continuu cît și discontinuu.

Informations Chimie, nr. 272, mai 1986, p. 107.

L.B.

Desulfurarea gazelor reziduale utilizînd oxidarea anodică

Desulfurarea gazelor reziduale a devenit din ce în ce mai importantă şi de aceea au fost puse la punct multe procedee chimice pentru îndepărtarea bioxidului de sulf din gazele reziduale. Recent a fost sugerat un procedeu electrochimic pentru convertirea bioxidului de sulf în produse mai utilizabile ca acidul sulfuric şi hidrogenul. Conversia are loc conform reacţiilor: la anod — $SO_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2H^+ + 2e$, la catod — $2H + 2e \rightarrow H_2$

Totuşi sînt încă unele probleme care trebuie rezolvate pentru ca acest procedeu să poată fi utilizat la scară industrială. Cele mai importante probleme sînt: viteza slabă de oxidare anodică a bioxidului de sulf şi scăderea solubilităţii bioxidului de sulf odată cu creşterea concentraţiei acidului sulfuric, o problemă care limitează concentraţia maximă a acidului sulfuric care poate fi utilizată în celulă.

La Minia University din Egipt s-au făcut cercetări privind prima problemă. Iniţial s-a studiat oxidarea anodică a bioxidului de sulf pe un electrod cu strat fix format din sfere de plumb. Totuşi oxidarea anodică a bioxidului de sulf pe bioxid de plumb este parţial o reacţie de difuzie controlată şi electrodul cu strat fix suferă din cauza neuniformităţii voltajului şi distribuţiei de curent şi a rezistenţei înalte.

Lucrările cele mai recente au examinat o tehnologie pentru creşterea vitezei de oxidare a bioxidului de sulf prin utilizarea unui anod cilindric rotativ din plumb. Acest electrod are avantajul că potenţialul şi distribuţia de curent sînd uniforme şi astfel se obţine un coeficient de transfer de masă înalt. Datorită acestor avantaje, electrodul în formă de cilindru rotativ a fost utilizat industral pentru recuperarea metalelor din soluţiile reziduale industriale.

Sulphur, nr. 187, nov.-dec. 1986, p. 23.

L.B.

Un nou electrolit solid

Sistemele de depozitare electrochimică a energiei electrice de tipul „totul solid" necesită punerea la punct de electroliţi cu performanţe cum sînt de exemplu sticlele pe bază de sulfuri care devin conducătoare pentru Li^+ sau Ag^+.

Laboratoarele societăţii CNRS au pus în evidenţă un efect de „anioni micşti" care permit să crească conductivitatea cationică a acestor sticle.

Astfel s-au obţinut, la temperaturi ambiante, conductivitatea de aproximativ 10^{-3} ohm^{-1} cm^{-1} pentru ionul de Li^+, ceea ce a adus aceste materiale printre cei mai buni conductori pentru Li^+ cunoscute pînă în prezent.

Informations Chimie, nr. 272, mai 1986, p. 107.

L. B.

•cooperare-dezvoltare

Societatea Rosario Dominicana din Republica Dominicană va construi o instalaţie pentru prelucrarea sulfurilor dezvoltate la mina de aur de la Pueblo Viejo. Cea mai mare parte din acidul sulfuric obţinut ca produs secundar, care va ajunge la 2 500 t/zi, va fi exportată pentru a se reduce cheltuielile necesitate de exploatarea minei.

Sulphur nr. 187, nov.-dec. 1986, p. 13.

L. B.

În Chile, Societatea Codelco va construi o nouă instalaţie de acid sulfuric lîngă topitoriile de cupru de la Chuquicamata.

Prima instalaţie care va intra în funcţiune în anul 1988 va avea o capacitate de 1 500 t/zi, iar a doua, care va intra în producţie în anul 1989, va avea o capacitate de 1 200 t/zi.

Sulphur nr. 187, nov.-dec 1986, p. 13.

L. B.

Societatea argentiniană Petroquimica Bahia Blanca are intenţia de a mări capacitatea de producere a etilenei la 330 000 t/an. Societatea va investi 120 mil. dolari şi instalaţia va intra în funcţiune în acest an.

Informations Chemie nr. 272, mai 1986, p. 20.

L. B.

Pentru a satisface cererea crescută de polietilentereftalat, în Spania vor fi mărite capacităţile de producere a acestui produs. Astfel, la uzină de la Barcelona va creşte capacitatea de la 3 600 la 5 000 t/an polietilentereftalat. De asemenea, se va construi o instalaţie nouă la Sant Celoni, care va utiliza un procedeu pus la punct de Societatea Cepsa.

Informations Chimie, nr. 272, mai 1986, p. 9.

L. B.

Societatea Tohto Kasei din Japonia a construit o instalaţie pentru producerea bisfenolului A bromurat, care va avea o capacitate de 3 600 t/an. Produsul va fi utilizat ca materie primă pentru fabricarea răşinilor epoxidice ignifuge.

Informations Chimie, nr. 272, mai 1986, p. 85.

L. B.

Societatea Du Pont a prevăzut creşterea cu 25% a capacităţii de fabricare a peliculelor poliesterice Mylar la Florence (S.C.) Prin această mărire capacitatea totală a instalaţiei va ajunge la 15 000 t/an. Extinderea instalaţiei care va intra în funcţiune în anul 1988, face parte dintr-un program de creştere a capacităţii de fabricare a acestor pelicule cu 80%.

Informations Chimie, nr. 272, mai 1986, p. 85.

L. B.

Două întreprinderi britanice, Cementone — Beaver şi Sigma Coatings, au construit o instalaţie de producere a vopselelor la Buckinghanshire, în apropiere de Londra. Instalaţia a costat 7 mil. lire, este complet automatizată şi are o mare supleţe de fabricaţie: capacitatea sa de 18 000 t/an poate fi mărită la 24 000 t/an.

Informations Chimie nr. 272, mai 1986, p. 86.

L. B.

În India, societatea Fertilizers and Chemicals Travancore Ltd. (FACT) va constui o instalaţie pentru producerea acidului sulfuric cu o capacitate de 264 000 t/an la Cochiu. Instalaţia va intra în funcţiune în anul 1988.

Sulphur, nr. 187, nov.-dec. 1986, p. 13.

L. B.

Societatea Noxeram va investi 50 mil. DM pentru construirea unei instalaţii de producere a catalizatorilor ceramici destinaţi depoluării fumului. Această instalaţie va fi amplasată la Bergisch — Gladbech, R.F.G., şi va intra în funcţiune în acest an, utilizînd un procedeu pus la punct de Mitsubishi Heavy Industries/Mitsubishi Petrochemical/Sakay Industry

Informations Chimie, nr. 272, mai 1986, p. 86.

L. B.

La Guelph, Ontario, societatea Hart Chemical va dubla capacitatea sa de producere a alchilfenolilor. Principalul produs al acestei instalaţii, noni'fenolul, este utilizat ca agent activ de suprafaţă în industria de hîrtie.

Informations Chimie, nr. 272, mai 1986, p. 89.

L. B.

Capacitatea mondială de producere a răşinii acetalice „Delrin" a societăţii Du Pont va ajunge la aproape 100 000 t/an prin intrarea în funcţiune, în acest an, a noii instalaţii de la Dordrecht, Olanda; capacitatea adiţională astfel obţinută va permite societăţii să răspundă cerinţelor crescute pentru această răşină tehnică.

Informations Chimie, nr. 273, iun. 1986, p. 97

L. B.

Societatea D P M Plastics va construi la Marysville, S.U.A., o instalaţie pentru producerea polipropilenei cu o capacitate iniţială de 40 000 t/an, care va utiliza procedeul pus la punct de societatea Mitsui. Costul total al instalaţiei va fi de 110 mil. dolari şi va intra în funcţiune peste 2 ani.

Informations Chimie, nr. 273, iun. 1986, p. 98.

L. B.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Volumele molale parţiale şi expansibilităţile sărurilor de sodiu ale unor acizi graşi în apă la diferite temperaturi. Volumele molale parţiale ale sărurilor de sodiu ale acizilor formic, acetic, propionic, *n*-butiric şi *n*-valeric au fost obţinute din măsurători de densitate la 25, 35, 45 şi 55°C. Expansibilităţile molale au fost calculate din dependenţa temperaturii de volumele molale parţiale. S-a constatat că volumele molale parţiale ale anionilor hidrofobici şi, de asemenea, expansibilităţile variază în ordinea: *n*-valerat > *n*-butirat > propionat > acetat > format.

MOHANTY, R. K. şi alţii, J. Indian Chem. Soc. **63** nr. 3, mart. 1986, p. 301—305. T.S.

Proprietăţile termodinamice ale sistemului *n*-pentan + diclormetan la 298,15 K. Operînd la 298,15 K, s-au determinat densităţile, indicele de refracţie, vîscozităţile, entalpiile, echilibrele vapori/lichid şi tensiunile superficiale ale sistemelor *n*-pentan + diclormetan. Cu ajutorul datelor experimentale s-au calculat volumele molare în exces, vîscozităţile în exces, entalpiile molare în exces, energiile molare libere Gibbs în exces şi tensiunile superficiale în exces. Pe baza acestor date au fost obţinute informaţii calitative relative asupra interacţiunilor între cele două specii chimice.

POSTIGO, M. A. ZURITA, J. L. şi alţii., Can. J. Chem., **64**, nr. 10, oct. 1986, p. 1966—1968. T.S.

Entalpia de dizolvare a NaCl în soluţii apoase de neelectroliţi la 298,15 K. S-au măsurat entalpiile soluţiei de NaCl în soluţii apoase de izopropanol, s-butanol, metoxi-2-etanol, etoxi-2-etanol, acetonă şi N,N-dimetilformamidă. S-au analizat rezultatele măsurătorilor de entalpie din punctul de vedere al efectului adiţiei neelectrolitului la structura apei; în plus, s-au calculat coeficienţii de interacţiune entalpici pereche [h_{xy} {($Na^+ + Cl^-$) — neelectrolit)] şi s-au comparat cu cei patru ($Na^+ + I^-$). Conceptul de aditivitate a grupului pare să fie util pentru analiza coeficienţilor h_{xy} calculaţi. S-au examinat corelaţiile care există între h_{xy} şi funcţiile ce caracterizează diverse proprietăţi ale soluţiilor studiate.

PIEKARSKI, H., Can. J. Chem., **64**, nr. 11, noiem. 1986, p. 2127—2131. T.S.

Entalpia standard de formare a ionului de nichel(II) în soluţii apoase la 298,15 K. Entalpia standard de formare a ionului Ni^{2+} în soluţii apoase constituie o valoare fundamentală în termodinamica compuşilor nichelului. Au fost determinate valorile entalpiei de dizolvare a nichelului metalic în soluţii de brom-bromură la diferite valori ale tăriei ionice, entalpiile de amestecare ale soluţiei de bromură de nichel cu soluţii de brom—bromură şi valoarea entalpiei de diluare a soluţiei de bromură de nichel, $NiBr_2$ într-o soluţie 0,05 mol/l $HClO_4$, la 298,15 K. Folosind datele experimentale obţinute, s-a calculat valoarea entalpiei standard de formare a ionului de Ni^{2+} în soluţii apoase.

VASILIEV, V. P., DIMITRIEVA, N. G., VASILIEVA, V. N., IAŞKOVA, V. I. şi BELOKUROVA, N. A., J. Neorg. Him., **31**, nr. 12, dec. 1986, p. 3044—3047. G.G.

Echilibrul extracţiei cu solvent a vanadiului (III, IV, V) cu acetilacetonă în solvenţi nepolari. Vanadiul este prezent în soluţii apoase în stările de oxidare +2, +3, +4, şi +5, dintre care numai ultimele două sînt stabile în prezenţă de aer. Întrucît există numai puţine cunoştinţe cu privire la echilibrul de extracţie a vanadiului, mai ales a vanadiului (III), autorii au studiat sistematic chimia de extracţie a vanadiului (III, IV, V) în sisteme acetilacetonă — solvent organic nepolar. S-a lucrat cu acetilacetonă de 0,01—0,1 mol.dm^{-3}, folosind ca solvent heptan, benzen şi cloroform, la $pH = 1-7$, sub atmosferă de azot. S-au determinat constanta de extracţie, coeficientul de repartiţie şi constanta de stabilitate pentru chelaţii de vanadiu (III), $V(acac)_3$, şi vanadiu (IV), $VO(acac)_2$. Vanadiul (V) este redus la vanadiu (IV) şi extras sub forma chelatului stabil $VO(acac)_2$, deoarece complexul vanadiu(V)-acetilacetonă nu poate fi izolat fiind redus cu uşurinţă la starea +4 a vanadiului.

IMURA, H. şi SUSUKI, N., Bull. Chem. Soc. Jpn., **59**, nr. 9, sept. 1986, p. 2779—2783. E.B.

Comportarea la sorbţie a sitelor moleculare 5A schimbate cu Ca şi Mg în procesul de obţinere a n-alcanilor. După procedeul Parex, din fracţiuni petroliere cu domeniul de fierbere 453—593 K, hidrorafinate, se obţin pe cale adsorbtivă *n*-alcani cu 10—20 atomi de carbon. Ca adsorbanţi se folosesc zeoliţi Na_4Ca_4A sau Na_8Mg_2A, legaţi cu circa 20% argilă. Eficienţa procedeului este determinată hotărîtor de comportarea la sorbţie a adsorbanţilor folosiţi. Scopul cercetărilor a fost compararea comportării la sorbţie a sitelor moleculare 5A, schimbate cu Ca sau Mg, în procesul de obţinere a *n*-alcanilor, şi explicarea diferenţelor constatate între cele două tipuri de site moleculare. Cercetările au fost efectuate într-o instalaţie-pilot, în condiţii relevante pentru industrie, la o presiune de 1,08 MPa şi o temperatură medie de 653 K. Raportul dintre adsorbţie şi desorbţie a fost 2:1, durata unui ciclu fiind 900 s. S-a constatat că există diferenţe de comportare între cei doi adsorbanţi, parametrii fiind mai favorabili în cazul zeolitului cu Ca. Comportarea diferită la sorbţie a celor două tipuri de site moleculare este explicată prin proprietăţile şi numărul de ioni de metale alcalino-pămîntoase şi prin rezistenţa la transport de masă influenţată de cationi. Transportul de masă în procesul Parex este determinat de rezistenţa macroporilor, sita moleculară cu Ca prezentînd o mai mică rezistenţă la transportul de masă decît adsorbantul cu Mg. Capacitatea de străpungere a sitei moleculare, lungimea zonei de transport de masă din stratul de adsorbant şi conţinutul de *n*-alcani din denormalizat sînt în directă legătură cu transportul de masă, manifestîndu-se forţe de legătură mai slabe între *n*-alcan şi zeolitul cu Ca şi proprietăţi mai bune de transport de masă ale sitei moleculare de tip NaCa5A.

SPINDLER, H., ERMISCHER, W. şi ENTNER, R., Chem. Tech. (Leipzig), **39**, nr. 1, ian. 1987, p. 23—25. E.B.

Procesele fizico-chimice în reacţia de sinteză în fază solidă a titanatului de stronţiu. S-a studiat reacţia în fază solidă dintre carbonatul de stronţiu şi dioxidul de titan, folosită pentru producerea monocristalelor de titanat de stronţiu prin procedeul Verneuil. S-a stabilit direcţia procesului de difuziune şi au fost determinaţi factorii care influenţează structura produsului final al reacţiei: $SrC_3 + TiO_2 \rightarrow SrTiO_3 + CO_2$. Au fost trasate curbele care descriu cinetica procesului cercetat.

KVICIKO, L. A., KOTOV, L. A., RAMAKAEVA, R. F. şi SIMANSKAIA, N. P., J. Neorg. Him., **31**, nr. 12, dec. 1986, p. 3026—3029. G.G.

Studii comparative asupra vitezei de enolizare şi oxidare a acetonei în soluţii apoase. Operînd la 193,5°C şi sub o presiune totală de 136 atm, cu azot, s-a determinat, pe baza schimbului izotopic, că viteza de enolizare a acetonei este egală cu 6,6 $10^{-4}s^{-1}$. La 193,5°C şi sub o presiune parţială de oxigen de 123 atm (presiune totală de 136 atm) s-a determinat că viteza de oxidare este de $8{,}8 \cdot 10^{-6}s^{-1}$. Într-un studiu anterior, s-a demonstrat că există o corelaţie între vitezele de oxidare şi randamentele de enolizare a mai multor cetone. Această observaţie sugerează că enolul este un intermediar în reacţia de oxidare. Deoarece viteza de enolizare a acetonei este de 75 ori mai mare decît viteza de oxidare, această ipoteză pare să fie plauzibilă. De asemenea, s-a demonstrat că există o corelaţie între viteza de oxidare a acetonei şi concentraţia de oxigen.

THOMAS, J. W. şi TAYLOR, J. E., Can. J. Chem., **64**, nr. 11, noiem. 1986, p. 2235—2237. T.S.

Cinetica şi mecanismul de oxidare catalitică a benzoinei. S-a studiat cinetica de oxidare a benzoinei şi a patru derivaţi substituiţi cu hexacianferatul(III) alcalin în prezenţa tetraoxidului de osmiu drept catalizator, în amestec *t* rţ-butanol

apă. la tărie ionică constantă. S-a constatat că vitezele de reacţie sînt de ordinul unu în raport cu [substrat], [alcalii] şi [catalizator], dar de ordinul zero faţă de [hexacianfert(III)]. Vitezele de reacţie descresc cu diminuarea constantei dielectrice şi cresc cu creşterea tăriei ionice a mediului. Mecanismul implică formarea unui complex intermediar între enolat şi tetraoxid de osmiu, care se descompune rapid, urmată de o reacţie între speciile de osmiu redus şi hexacianferatul(III). Aceasta este în acord cu rezultatele obţinute.

MISRA, P., MOHAPATRA, R. C. şi KHANDUAL, N. C., J. Indian Chem. Soc., 63, nr. 3, mart. 1986, p. 291—294.

T.S.

Studiul reacţiei carbonililor de fier asupra matriţei activate de dioxid de siliciu şi acţiunea hidrogenului şi a gazului de sinteză asupra stării electronice a fierului din catalizatori. În vederea îmbunătăţirii catalizatorilor utilizaţi în conversia gazului de sinteză, s-a cercetat reacţia dintre carbonilii de fier, $Fe_3(CO)_{12}$ şi $Fe(CO)_5$ cu o matriţă de SiO_2, activată prin tratare cu heptan, la 70°C. S-a stabilit că în urma reacţiei dintre cele două componente ale catalizatorului are loc descompunerea carbonililor, cu formare predominantă de ioni Fe^{3+}, distribuiţi în reţeaua dintre planurile cristaline ale SiO_2. Complexul format iniţial nu este activ în procesul de conversie a gazului de sinteză, dar în etapa următoare a reacţiei dintre CO şi H_2 are loc o reducere a ionilor de Fe^{3+} cu formare de Fe^{2+} şi de microcristale de magnetit active, care promovează reacţia catalitică.

TODIKOV, M. V., KAŢOBAŞVILI, I. R., SLAVINSKI, E. V., MAXIMOV, I. V., MATVEEV, V. V., SUZDALEV, I. P., ELLERT, O. G., şi IVANOVA, G. F., Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., Ser. Him., nr. 12, dec. 1986, p. 2666—2670.

G.G.

Efectul catalitic al ionilor de aluminiu adăugaţi la oxidul de cupru asupra reacţiei de descompunere a 2-propanolului. A fost examinat sistemul $CuO\text{-}Al_2O_3$ ca un catalizator potenţial pentru descompunerea 2-propanolului. Activitatea de dehidrogenare mare apărută pentru CuO pur la temperaturi de calcinare mai scăzute este atribuită prezenţei oxigenului chemosorbit. Adăugarea ionilor Al^{III} în concentraţii mici produce variaţia fie numai a nivelului Fermi, fie atît a nivelului Fermi cît şi a stării de oxido-reducere a ionilor de cupru. La concentraţii mari ale ionilor Al^{III}, soluţia solidă formată variază specificitatea suprafeţei pentru procesele de dehidrogenare-dehidratare.

HASSAN, E. A., SAID, A. A. şi ABD EL-SALAAM, K. M., J. Indian Chem. Soc., 63, nr. 3, mart. 1986, p. 295—298.

T.S.

Aciditatea şi selectivitatea catalizatorilor de cracare. Mecanismul cracării catalitice a hidrocarburilor se bazează mai ales pe reacţii catalizate acid. Tendinţele spre îmbunătăţirea proprietăţilor catalizatorilor au condus şi la cercetarea repartiţiei şi eficienţei centrelor acide ale catalizatorilor. Autorii s-au ocupat cu corelaţia dintre activitatea şi selectivitatea şi aciditatea unor catalizatori comerciali (A — un catalizator proaspăt, nedezactivat cu abur; B, C şi D — catalizatori de echilibru; C are matrice de SiO_2, iar A, B şi D au matrice de alumosilicat). Repartiţia tăriei acide a fost stabilită cu ajutorul unor titrări cu butilamină. De asemenea au fost obţinute curbe pentru desorbţia termică de NH_3. Rezultatele obţinute sprijină ipoteza că activitatea şi selectivitatea nu depind numai de suma centrelor active, ci mai ales de repartiţia tăriei acide. O însemnătate specială revine picului de desorbţie termică la 400°C, deoarece se consideră că acesta indică numărul şi tăria centrelor Lewis. Dezavantajos se comportă o mare aciditate protonică (Brönstedt), ea conducînd la o creştere a randamentului în gaze de cracare. Rezultatele obţinute subliniază importanţa influenţei exercitate de matrice la cracarea catalitică şi ilustrează utilitatea măsurătorilor de aciditate pentru prevederea comportării de activitate—selectivitate a catalizatorilor de cracare.

BITTRICH, H.-H., ANDERS, K., FELDHAUS, R., DIMITROV, Ch. MLADONOV, St. şi POPOVA, Z., Chem. Tech. (Leipzig), 38, nr. 12, dec. 1986, p. 522—523.

E.B.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea apei în solvenţi organici cu metoda Karl Fischer în condiţii de injecţie în flux. În ultimii ani a fost întrodusă din ce în ce mai mult analiza prin injecţie în flux (flow injection analysis) în chimia analitică. Principiul acestei tehnici constă în injectarea unor microprobe într-un flux-suport sau flux de reactiv, în condiţii care să conducă la o dispersie controlată sever. Este prezentată o metodă de determinarea apei în solvenţi organici după Karl Fischer, în condiţii de injectare în flux, cu indicarea fotometrică a iodului transformat în timpul reacţiei. Metoda se caracterizează prin simplitate, bună reproductibilitate şi economie. Se pot analiza pînă la 120 probe într-o oră. La un conţinut de apă de 0,05—0,5% vol., devierile standard sînt de 0,5—1%. Un alt avantaj al metodei propuse constă în posibilitatea aplicării ei la aldehide şi cetone, deoarece reacţiile secundare (formarea de acetal şi de cetal) nu perturbă. Metoda a fost aplicată la determinarea de rutină a conţinutului de apă în solvenţi. Corelarea cu rezultatele obţinute la titrarea dead-stop este bună.

MÜLLER, H., SEELISCH, J. şi KIRCH, D., Chem. Tech. (Leipzig), 39, nr. 1. ian. 1987, p. 25—28.

E.B,

Determinarea spectrofotometrică a unor microcantităţi de pentatienat prin reacţia cu permanganat. Ca şi tiocianatul, pentationatul poate fi oxidat de către permanganat. Nu există, însă, indicii cu privire la determinarea spectrofotometrică a politionaţilor cu ajutorul reacţiilor cu permanganat. În articol se prezintă o metodă pentru determinarea unor microcantităţi de pentationat, bazată pe reacţia pentationatului cu o cantitate dată de permanganat, în mediu de acid sulfuric, şi pe măsurarea spectrofotometrică a iodului sub formă de triiodură, formată la oxidarea iodului cu permanganat în exces. Prin varierea condiţiilor de reacţie (temperatura, durata, cantitatea de acid sulfuric şi cantitatea de permanganat), au fost stabilite condiţiile optime ale metodei. Rezultatele au arătat că metoda propusă poate fi aplicată cu succes la determinarea unor microcantităţi de $S_2O_6^{2-}$ ($2\cdot10^{-7} - 1{,}4\cdot10^{-5}$ mol·dm^{-3}). Precizia a fost estimată din 11 rezultate pentru probe alicvote de 10 cm^3 conţinînd 0,080 μmol de pentationat. Metoda a dat o valoare medie de 0,080 μmol, cu o deviaţie standard de 0,0006 μmol şi o deviaţie standard relativă de 75%. Ea dă sensibilităţi superioare decît metodele cunoscute, fără să fie nevoie de o extracţie cu solvenţi.

MIURA, Y. şi KOH, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, nr. 10 oct. 1986, p. 3067—3081.

E.B.

Separarea vanadiului şi uraniului cu schimbător anionic lichid. S-a propus o metodă rapidă şi selectivă pentru extracţia vanadiului ca $VO_2(C_4H_4O_6)_2^{3-}$ şi uraniului cu $UO_2(NO_3)_3^-$ cu schimbătorul anionic lichid Aliquat 336 (forma azotat), în mediu de cloroform şi *n*-butanol. S-au înregistrat efectele diferitelor variabile asupra extracţiei. S-a discutat natura speciilor extrase. Pe baza acestor date, s-au efectuat separări ale altor elemente asociate.

BANDYOPADHYAY, S. şi DAS, A. K., J. Indian Chem. Soc., 63, nr. 2, febr. 1986, p. 233—235.

T.S.

Estimarea oxidimetrică a cafeinei utilizînd N-haloamine. S-a constatat că reacţiile între cafeină şi N-haloamine sînt cantitative într-un domeniu larg de condiţii experimentale. Pe această bază, s-au dezvoltat metode titrimetrice simple pentru estimarea cafeinei în soluţie. S-au identificat produsele de oxidare. Rezultatele au fost analizate statistic. Valorile coeficientului de variaţie (%) pentru diferiţi oxidanţi au variat în limitele 0,1—0,5. Din aceste rezultate s-a stabilit că acurateţea estimării cafeinei cu oxidanţi diferiţi scade în ordinea: dicloramină-T > dibromamină-T > dicloramină-B > cloramină-B > bromamină-T. Metodele sînt extinse de asemenea

pentru determinarea cafeinei din preparate farmaceutice, cafea solubilă, ceai şi băuturi alcoolice.

MAYANNA, S. M. şi JAYARAM, B., J. Indian Chem. Soc., **63**, nr. 3, mart. 1986, p. 267—356.

T.S.

Cromatografia cu fluide supercritice. Ridicarea temperaturii unui fluid peste punctul critic corespunzător presiunii la care se află, îi conferă proprietăţi intermediare, între acelea ale unui lichid şi ale unui gaz. Prin folosirea acestor fluide ca faze mobile în cromatografie, comportările din cromatografia de gaze şi de lichide sînt combinate. Astfel, se păstrează puterea de solubilitate a unui lichid şi rezoluţia ridicată a stării gazoase. Se prezintă studiul influenţei temperaturii şi presiunii de lucru asupra retenţiei şi rezoluţiei în cromatografia de lichide supercritice.

KLESPER, E. şi LEYENDECKER, D., Int. Lab., **16**, nr. 9, noiem. 1986, p. 18—30.

T.S.

Prelucrarea la calculator a rezultatelor determinărilor din laboratoarele de analize chimice. Autorii au elaborat pachetul de program şi interfaţa pentru prelucrarea on-line a datelor de determinări din laboratoarele de analiză chimică instrumentală. Utilizînd o configuraţie bazică Commodore, se pot alimenta 16 instrumente diferite, care au semnale de ieşire analoge 0—1 V. Sînt tratate amănunţit evaluarea şi rezultatele titrărilor potenţiometrice şi conductometrice. Precizia calculelor nu este inferioară celei din cazul evaluării manuale. Rezultatele obţinute pot fi înregistrate sub formă de rapoarte tipărite sau pe discuri magnetice.

RAISZ, T. şi LÓNYAI, M., Magy. Kém. Lapja, **41**, nr. 12. dec. 1986, p. 453—457.

A.W.

CHIMIE ANORGANICĂ

Extracţia zincului din soluţii mixte apoase şi organice cu ajutorul tributilfosfatului. S-a cercetat extracţia zincului (în concentraţie de $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l) din soluţii apoase, cu o concentraţie de 5 mol/l NaCl sau $NaNO_3$, în prezenţa unor adaosuri de 30% vol. acetonă, metanol, etanol, etilenglicol şi de 50%. vol. glicerină, folosind drept reactiv de extracţie tributilfosfatul. S-a constatat că prezenţa în soluţia de extracţie a substanţelor organice influenţează activitatea apei, modificînd structura soluţiei şi permeabilitatea dielectrică a acesteia. S-a stabilit că adaosurile organice influenţează favorabil procesul de extracţie cu tributilfosfat, efectul descrescînd în seria: acetonă > glicerină > etilenglicol > metanol > etanol.

PROKUEV, V. A. şi EINTROP, R. V., J. Neorg. Him., **31**, nr. 12, dec. 1986, p. 3086—3090.

G.G.

Compoziţia fazică şi microstructura aliajelor titanului cu borul. O serie de proprietăţi deosebit de valoroase (duritatea mare, punctul de topire ridicat, rezistenţa la uzură) au făcut ca laiajele din sistemul Ti—B să capete în ultimii ani utilizări practice importante. Utilizînd tehnologia metalurgiei pulberilor au fost preparate amestecuri cu următoarele raporturi molare: Ti/B : 1/1; 3/4; 1/2; 2/5 şi 1/12. Probele au fost sinterizate la temperatura de 1600°C, timp de 10 ore. Au fost identificaţi şi caracterizaţi următorii compuşi: TiB_2, TiB, Ti_3B_4, Ti_2B_5 şi TiB_{12}. S-a stabilit că TiB, Ti_3B_4 şi Ti_2B_5 se formează pe baza unor reacţii peritectice şi sînt compuşi care se topesc incongruent.

LEPAKOVA, O. K., RASKOLENKO, L. G., MAXIMOV, I. M. şi BRAVERMAN, B. S., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **22**, nr. 12, dec. 1986, p. 1980—1983.

G. G.

Caracteristicile structurale ale fluocarbonului. Compusul CF constituie unul dintre materialele de perspectivă în multe ramuri ale industriei chimice şi construcţiilor de utilaje. S-a stabilit că în procesul de fluorurare a grafitului cu fluor gazos, structura cristalină tridimensională a grafitului se transformă treptat în bidimensională, proces însoţit de creşterea distanţei dintre planurile cristaline, deformarea acestora şi de modificarea fundamentală a porozităţii materialului. Gradul de deformare a structurii reţelei cristaline iniţiale a grafitului este puternic influenţat de condiţiile de efectuare a procesului de fluorurare.

IURKOVSKI, I. M. şi LESKOVA, L. P., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **22**, nr. 12, dec. 1986, p. 1988—1991.

G.G.

Polimeri de coordinare ai unor metale tranziţionale. Lucrarea descrie sinteza şi caracterizarea unor polimeri de coordinare noi, derivaţi din baze poli-Schiff şi ioni ai metalelor tranziţionale. Studii în IR arată că ionii de metal sînt coordinaţi la oxigenul grupării hidroxil şi azotul grupării azometin alăturate. S-a constatat că temperaturile de descompunere a chelaţilor polimerici variază în ordinea Ni > Co > Cu > Mn iar energia de activare termică descreşte în ordinea Ni > Co > Cu > Mn. S-a propus structura probabilă a acestor compuşi pe baza analizei elementare, spectrelor electronice şi în IR şi analizei termogravimetrice.

PATEL, M. N., JANI, B. N., J. Indian Chem. Soc., **63**, nr. 3, mart. 1986, p. 278—280.

T.S.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTORI

Reacţia telururii de germaniu cu oxigenul. Pe baza analizei parametrilor celulei elementare şi a concentraţiei purtătorilor de sarcini electrice, s-a determinat influenţa concentraţiei oxigenului, provenit din materiile prime iniţiale, asupra structurii GeTe utilizate în domeniul temperaturilor joase. S-a stabilit că în sistemul Ge-Te-O, la concentraţii ale oxigenului de ordinul 10^{-3}%, în domeniul de existenţă a β-GeTe, are loc o oxidare a germaniului, pelicula formată de GeO_2 ducînd la o serie de modificări structurale, care se manifestă în special prin frînarea dizolvării atomilor de Ge în matriţa de GeTe.

GOGHIŞVILI, O.S., DEGALTEV, A. N., ELISTRATOVA, K. I., KOLOMOV, G. G. şi LAVRINENKO, I. P., Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., Neorg. Materiali, **22**, nr. 12, dec. 1986, p. 1977—1979.

G.G.

Sticle cuarţoase, impregnate cu ioni de fier. Se propune un nou procedeu pentru obţinerea unor sortimente de sticle feromagnetice, cu proprietăţi magnetooptice, riguros determinate. Drept materie primă se utilizează sticle microporoase pe bază de borosilicat de sodiu, avînd dimensiunile porilor de 30—35 Å şi volumul total al acestora de 0,28—0,30 cm^3/cm^3. Sticlele cu caracteristicile arătate se impregnează cu o soluţie 1,5 M de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$ în soluţie 2N de acid azotic şi apoi sînt supuse unui tratament termic la temperaturi de peste 1070 K. Condiţiile de efectuare a tratamentului termic permit reglarea dimensiunilor şi a caracteristicilor particulelor de fier rezultate prin descompunerea soluţiei de impregnare şi care, la rîndul lor, determină proprietăţile magnetice şi magnetooptice ale sticlelor.

AFIMOVA, I. N., BAKI-BORODOV, E. L., ZARUBINA, T. V., KALIAMIN, A, V., SMIRNOVA, L. A. şi TEHOMSKAIA, T. S., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg., Materiali, **22**, nr. 12, dec. 1986, p. 2052—2057.

G.G.

CHIMIE ORGANICĂ

Adiţia fotochimică a benziltrietilgermanului şi a dibenzildietilgermanului la olefine. Autorii au arătat într-o lucrare anterioară că fotoliza ariltrialchilgermanilor şi a diarildialchilgermanilor generează radicali liberi germil şi aril. Pentru a lărgi sfera acestei reacţii fotochimice, a fost investigată fotoliza benziltrialchilgermanilor şi dibenzildialchilgermanilor, în prezenţă de olefine. Iradierea benziltrietilgermanului şi dibenzildietilgermanului s-a realizat după aceeaşi tehnică aplicată anterior, adică cu ajutorul unei lămpi cu mercur cu presiune medie, printr-un filtru Vycor, în atmosferă de argon. Pro-

dusele au fost separate prin cromatografie gaz—lichid preparativă şi identificate cu ajutorul tehnicii cromatografie de gaze – spectrometrie de mase, spectrelor ^{1}H RMN, ^{13}C RMN şi în IR. Contrar arilalchilgermanilor, care nu manifestă tendinţă să se adiţioneze la dubla legătură olefinică, ci să extragă un atom de hidrogen din solventul hidrocarbonat, fotoliza germanilor substituiţi cu benzil, în prezenţă de olefine, conduce cu uşurinţă la aducţi 1,2. Chiar în absenţă de olefine, fotoliza legăturii germaniu-benzil a acestor benzilgermani are loc cu rapiditate. Se discută mecanismul adiţiei fotochimice a radicalului germanil la dubla legătură olefinică.

KOBAYASHI, M., YOSHIDA, M. şi KOBAYASHI, M., Bul.. Chem. Soc. Jpn., 59, nr. 10, oct. 1986, p. 3169—3173.

E.B.

Prepararea şi deschiderea ciclului pe cale termică a 1-(metiltio)-ciclopropenelor. Datorită structurii lor stranii, ciclopropenele au intrigat timp îndelungat pe chimişti şi studii extensive şi intensive cu privire la prepararea unor noi ciclopropene, deschiderea fotochimică şi termică a ciclului şi folosirea în sinteze a ciclopropenelor manifestă interes continuu. În continuarea studiilor lor asupra reacţiilor sărurilor de mono-(alchiltio) ciclopropeniu, autorii au găsit o nouă cale usoară pentru prepararea şi reacţia de deschidere a 1-(alchiltio) ciclopropenelor. Astfel, reacţia dintre săruri de (metiltio)difenilciclopropeniu şi metil(metiltio) fenilciclopropeniu cu reactanţi Grignard, R'MgX (unde R = Ph *i*-Pr, Me, iar X = Br, I), conduce la 1-(metiltio)ciclopropene, ca produse principale, şi izomerii acestora, 3-metiltio-1-ciclopropene, ca produse secundare. Fenillitiul reacţionează în mod similar cu sarea de 1-metiltio-2,3-difenilciclopropeniu, dar ciclopropenele izomere rezultă cu randamente mici. O substituţie adecvată a ciclopropenelor cu o grupă alchiltio permite deschiderea termică a ciclului conducînd la derivaţi ai indenului şi/sau butadienei, cu bune randamente. Au fost efectuate experienţe cinetice pentru a se putea lămuri mecanismul deschiderii ciclului. Rezultatele analizei produselor reacţiei în metanol şi studiului cinetic efectuate la unul din izomerii 1-(metiltio)ciclopropenei indică o secvenţă de deschiderea ciclului pentru a da o vinilcarbenă mai stabilă, stabilizată prin grupa alchiltio vecină.

YOSHIDA, H., SANO, H., KATO, M., OGATA, T. şi MATSUMOTO, K., Bull. Chem. Soc., Jpn., 59, nr. 9, sept. 1986, p. 2833—2837.

E.B.

Metilarea alcoolilor, fenolilor şi acizilor carboxilici şi monometilarea selectivă a dioliloor şi acizilor dicarboxilici cu dimetilsulfat, folosind alumină. A fost reuşită cu succes metilarea alcoolilor cu dimetilsulfat, în care alcoolii au fost trecuţi în esteri, cu randamente mari, la adăugare de alumină, în loc de alcalii, în sistemul de reacţie. Fenolii au fost convertiţi cu randamente mai mici, iar randamente şi mai mici au fost găsite la metilarea acizilor carboxilici. Randamentele în compuşi metilaţi ai fenolilor şi acizilor carboxilici cresc numai puţin la folosirea unor cantităţi chiar mari de dimetilsulfat. În absenţă de alumină nu are loc metilarea alcoolilor fenolilor şi acizilor carboxilici. Unii dioli şi acizi dicarboxilici adsorbiţi pe alumină reacţionează cu dimetilsulfat, conducînd la eterii şi esterii monometilici corespunzători, cu înaltă selectivitate. În absenţă de alumină, reacţii nu au loc. Se discută detaliile reacţiei de metilare cu dimetilsulfat, în prezenţa aluminei.

OGAWA, H., ICHIMURA, Y., CHIHARA, T., TERATINI, S. şi TAYA, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, nr. 8, aug. 1986, p. 2481—2483.

E. B.

Bromoclorurarea alchenelor cu ionul diclorobromat(1-). IV. Regiochimia bromoclorurărilor alchenelor cu clorura de brom moleculară şi ionul diclorobromat (1-). În continuarea studiului lor cu privire la regioselectivitatea bromoclorurării unor alchene substituite, autorii au efectuat o cercetare cu privire la influenţa regiochimică a substituentului alchilic atunci cînd se adaugă clorură de brom moleculară şi ioni diclorobromat (1—) la diferite alchene. S-a constatat că regioselectivitatea reacţiilor respective depinde atît de efectul steric cît şi de efectul electronic al substituentului alchilic, atunci cînd la alchene se adaugă clorură de brom moleculară, şi că ea depinde mai ales de efectul steric al substituentului, atunci cînd la alchene se adaugă ioni diclorobromat (1—).

NEGORO, T. şi IKEDA, Y., Bul.. Soc. Jpn., 59, nr. 8, aug. 1986, p. 2547—2551.

E.B.

Sinteza unor compuşi conţinînd heterocicluri condensate, cu 7 şi 8 **membri: imidazo [1,2-a] [1,3, 5] benzotriazepine şi 3-hetero-1,6-benzodiazocine.** Sînt prezentate acele metode de ciclizare, care au fost elaborate de autor şi colaboratorii săi pentru prepararea compuşilor din titlu. Sintezele au devenit posibile datorită împiedicării, prin valorificarea unor efecte sterice, respectiv electrice, atît a reacţiilor de închidere a ciclurilor în altă direcţie, cît şi a celor de contracţie ulterioară a inelului. Astfel, după expunerea greutăţilor prevăzute, urmează cele două capitole de bază ale articolului: (a) Influenţa introducerii inelului auxiliar asupra mobilităţii conformaţionale a compuşilor iniţiali ai 1,3,5-benzotriazepinelor şi asupra reacţiilor transanulare ale ciclului 1,3,5-triazepinic: favorizarea formării inelului 1,3,5-triazepinic şi mărirea stabilităţii lui prin folosirea inelului auxiliar. (b) Valorificarea efectului electronic al substituenţilor şi al protonării în sinteza 3-hetero-1,6-benzodiazocinelor.

LEMPERT, K., Magy. Kém. Lapja, 41, nr. 12, dec. 1986, p. 462—473.

A.W.

Chimia amidelor acizilor 3-amino-tioacrilici. Sinteze şi proprietăţi. Compuşii posedînd structuri 3-amino-tioacrilamidice au dobîndit un mare interes în chimia organică de sinteză. Autorii trec în revistă metodele folosite pentru sinteza 3--amino-tioacrilamidelor. Clasificarea este în concordanţă cu legătura care se formează în treapta finală a secvenţei de reacţii. Se dă un scurt rezumat al proprietăţilor tipice fizice şi spectroscopice ale 3-aminotioacrilamidelor. Larga utilizare a 3-amino-tioacrilamidelor ca blocuri constituente în sinteza compuşilor cu catena deschisă şi în special a celor heterociclici va fi trecută în revistă într-o publicaţie separată.

LIEBSCHER, J., KNOLL, A., şi ABEGA, B., Z. Chem., 27, nr. 1, ian. 1987, p. 8—15.

A.W.

Reactivi de tiolare în chimia organică. Sînt trecuţi în revistă şi caracterizaţi pe scurt diverşi reactivi pentru tiolare, care sînt în general disponibili sau uşor accesibili. Articolul tratează acei reactivi de tiolare, care permit o funcţionalizare a grupelor CH—, CH_2— şi CH_3— într-o funcţie de tip C—S—, —S—C—, respectiv HSSC— ale unui compus. Nu sînt luaţi în considerare reactivii care introduc sulful fără modificarea funcţionalităţii. O clasificare a reactivilor pe baza treptei primare a reacţiei înlesneşte selecţionarea unui reactiv indicat pentru prepararea unor produse anumite, în condiţii blînde şi optimizate. Potrivit acestei concepţii, se disting în articol reactivi de tiolare nucleofili şi electrofili. Aceştia sînt analizaţi sub aspectul posibilităţilor lor de utilizare, scoţîndu-se în evidenţă avantajele şi dezavantajele lor. Pentru tiolarea electrofilă se cunoaşte un domeniu larg de reactivi cu reactivitatea gradată, cărora le este dedicată partea majoră a articolului, deosebindu-se: derivaţi de acizi sulfenici, di- şi polisulfuri, dihalogensulfane, dialchilsulfoxilaţi şi bisalcoxisulfani, N,N'-tiobisamine şi politiobisamine, derivaţi de acizi tiocarbonici.

VIOLA, H., Z. Chem., 27, nr. 1, ian. 1987, p. 15—22.

A. W.

Funcţionalizarea compuşilor organici macromoleculari pentru introducerea de grupe biologic active. Compuşii organici macromoleculari cu grupe biologic active au dobîndit un interes crescînd ca medicamente, erbicide şi pesticide, dezinfectanţi, precum şi ca biocide tehnice posedînd noi proprietăţi. Din punctul de vedere al chimistului organician, sinteza acestor polimeri modificaţi implică unele probleme atrăgătoare: căutarea de suporţi polimeri indicaţi, găsirea legăturii sensibile la enzime a agentului activ şi calea optimă a funcţionalizării materialelor macromoleculare sintetice sau existente în natură. De o importanţă deosebită sînt aspectele biologice şi economice

derivate din utilizarea prevăzută şi orice soluţie sugerată trebuie verificată din acest punct de vedere. Articolul trece în revistă conceptele structurale şi metodele de sinteză care sînt de importanţă generală în grefarea agenţilor biologic activi pe macromolecule. Sînt expuse reacţiile pe compuşi macromoleculari, şi anume: fixarea pe polimeri conţinînd grupe hidroxilice, fixarea pe polimeri conţinînd grupe aminice, legarea substanţelor active pe polimeri conţinînd grupe carboxilice, fixarea pe polimeri conţinînd grupe aldehidice şi substituite cu halogeni şi modificarea grupelor terminale ale polimerilor. În final sînt tratate sintezele polimerilor modificaţi cu substanţe active din monomeri funcţionali.

HARTMANN, M. şi KLEMM, D., Z. Chem., 27, nr. 1, ian. 1987, p. 1—8.
A.W.

Heterociclii bioactivi care conţin fluor. În ultimii ani se constată interesul considerabil pentru aplicaţiile medicale şi biochimia compuşilor organici care conţin fluor. 5-Fluoro-uracilul este exemplul clasic de compus heterociclic în care înlocuirea unui hidrogen cu fluor a condus la modificări importante ale activităţii biologice. S-a demonstrat că în mulţi alţi compuşi organici fluoruraţi acumularea fluorului produce creşterea stabilităţii oxidative şi termice devenind astfel metabolic nedegradabili. De asemenea, încorporarea fluorului poate conduce la creşterea solubilităţii lipidelor, mărindu-se astfel viteza de absorbţie şi transport al medicamentelor in vivo. Lucrarea face o prezentare a acestui domeniu nou în chimia organică şi descrie pe scurt lucrări recente ale autorilor.

JOSHI, K. C., J. Indian Chem. Soc., 63, nr. 2, febr. 1986, p. 187—190.
T.S.

Dinamica conformaţională într-o serie omoloagă de medicamente sintetice. S-au studiat caracteristicile dinamice ale unei serii omoloage de medicamente sintetice, cu activitate farmacologică, insistînd, în special, asupra deplasărilor relative ale celor două catene laterale ataşate la scheletul a două cicluri aromatice legate printr-o legătură amidică. S-au delimitat dinamicile conformaţionale şi dinamicile deplasărilor în compusul care are o activitate maximă şi s-au definit parametrii cei mai semnificativi pentru acţiunea farmacologică.

VALENSIN, G., GAGGELLI, E şi LEPRI, A., Can. J. Chem., **64**, nr. 10. oct. 1986, p. 2048—2052.
T.S.

INGINERIE CHIMICĂ

Separarea de substanţe cu gaze supercritice (extracţia cu gaz). Gaze în stare supercritică ($T > T_c$, $P > P_c$) şi lichide în domeniul subcritic, aproape de temperatura critică ($T > 0{,}95\ T_c$, $P > P_c$), au proprietăţile unui solvent şi pot fi folosite ca atare. Pentru acest domeniu de stări se pot folosi noţiunile de gaze „supercritice" sau „comprimate". În articol se tratează exclusiv aplicarea gazelor comprimate la procese fizice de separare, prin extracţie cu gaze înţelegîndu-se toate procesele de separare la care, prin gazele comprimate, respectiv lichide, în apropierea punctului lor critic, se pot realiza modificări ale amestecului de substanţe care permit separarea acestuia. Aceşti solvenţi pot fi aplicaţi în procese într-o singură etapă sau mai multe etape, în procese discontinue sau continue, în contracurent. Pentru proiectarea unei extracţii cu gaz trebuie avute date cu privire la presiune, temperatură, cantitatea de solvent, tipul circuitului de solvent şi necesarul de energie. Ele pot fi obţinute din echilibre de faze, măsurători de transfer de masă şi din analiza termodinamică a circuitului de solvent. Pentru cercetarea experimentală a problemelor de separare cu ajutorul extracţiei cu gaze există instalaţii de diferite dimensiuni. Instalaţii industriale existente pînă în prezent sînt limitate în domeniul industriei alimentare şi cel al petrochimiei.

BRUNNER, G., Chem.-Ing.-Tech., 59, nr. 1, ian. 1987, p. 12—22.
E.B.

Cu privire la transferul de căldură de la un perete solid la un sistem dispers format din două faze. Reactorul cu coloană de bule este folosit deseori în industria chimică pentru procese fizice şi chimice în sisteme gaz—lichid, datorită multiplelor avantaje pe care le prezintă acest tip de reactor în comparaţie cu alte reactoare pentru mai multe faze. Coloanele cu bule pot fi utilizate ca reactoare, ca absorbere şi ca transmiţătoare de căldură. În aproape toate cazurile de utilizare, trebuie adusă sau îndepărtată căldura. Pentru dimensionarea unor instalaţii de transfer de căldură ce necesită coeficientul de transfer de căldură între o suprafaţă de încălzire sau răcire şi un lichid gazat. Acest coeficient depinde mai ales de viteza gazului în tub gol şi de proprităţile fizice ale lichidului (vîscozitate, conductibilitate termică şi capacitate calorică specifică). În literatură sînt date două teorii care descriu transferul de căldură în reactoare cu coloană de bule: modelul stocastic şi modelul deterministic. Ele sînt discutate în articol. În continuare a fost cercetată influenţa vitezei gazului în tub gol şi a vîscozităţii fazei lichide asupra transferului de căldură solid—lichid în coloana de bule dintr-un reactor experimental (cu diametrul de 0,15 m şi înălţime de 1,85 m). Drept repartizor de gaze a folosit o placă perforată (cu 250 de deschideri, cu diametrul de 0,4 mm). Faza lichidă a fost apă desărată, cu adaosuri de glicerină, (pentru varierea vîscozităţii), iar faza gazoasă a fost reprezentată prin azot purificat. Drept suprafaţă de transfer de căldură a fost folosită suprafaţa unui cilindru metalic. Acţiunea parametrilor cercetaţi asupra transferului de căldură a fost arătată prin relaţii cu caracteristici adimensionale şi comparată cu reprezentările modelare. Compararea celor două modele cu rezultatele măsurătorilor efectuate de autor arată că ambele modele descriu cu exactitate comparabilă transferul de căldură de la un perete solid la un lichid gazat în reactoare cu coloană de bule.

BIESZK, H., Chem. Tech. (Leipzig), 38, nr. 12, dec. 1986, p. 518—521.
E.B.

Descrierea matematică a modelelor reologice ale spumelor. În proiectarea şi construcţia aparatelor şi utilajelor folosite în practica industrială pentru spargerea şi distrugerea spumelor, formate în diferite procese chimice, un rol de cea mai mare importanţă îl au proprietăţile reologice ale spumelor. În articol sînt prezentate aspectele matematice fundamentale ale proceselor de spumare şi sînt date modelele matematice ale caracteristicilor reologice ale spumelor. Modelele deduse pot fi utilizate în proiectarea utilajelor pentru suprimarea spumării.

FREUNDORFER, B., MÜLLER, H., VETOŞKIN, A. G., KAZENIN, D. A. şi KUTEPOV, A. M., J. Prid. Him, 59, nr. 12, dec. 1986, p. 2694—2701.
G.G.

Analiza defecţiunilor survenite în sistemele din industria chimică, cu ajutorul arborelui de erori. Autorul prezintă unul din instrumentele auxiliare importante ale muncii de proiectare necesară funcţionării uzinelor chimice în condiţii de securitate. Arborele de erori (în l. engleză „Fault-Tree") este o schemă logică, în care anumite erori sînt aduse în conexiune logică cu consecinţele lor. După expunerea simbolurilor şi regulilor folosite pentru reprezentare, arborele de erori este ilustrat prin cîteva exemple. În vederea construirii lui, poate fi necesară întocmirea grafului cauză—efect, ale cărei principale reguli sînt de asemenea prezentate în articol. În încheiere se discută problemele analizei de erori.

NAGY, I., Magy. Kém. Lapja, 41, nr. 12, dec. 1986, p. 441—447.
A.W.

Transfer de model în operaţii unitare. Teoria similitudinii şi, pe baza ei, teoria modelelor reprezintă metode de muncă, care permit planificarea raţională a experienţelor, efectuarea lor cu minimum de consum material şi energetic şi interpretarea lor în aşa fel, încît să se obţină informaţii concludente privind realizarea instalaţiei tehnologice şi condiţiile de funcţionare a ei — admiţînd că metodele de muncă au fost utilizate la timp şi în mod corect. Capitolul introductiv şi primul exmplu constituie o scurtă introducere în probleme şi în metodologia teoriei similitudinii. În cele ce urmează, tratarea a patru probleme concrete în spiritul teoriei similitudinii serveşte la a da răspuns la întrebările care, să fie scara experienţelor, cum trebuie ales sistemul de materiale şi care sînt

aspectele ridicării la scară în condiţiile similitudinii parţiale. Din două exemple reiese clar că insuficienta cunoaştere a proprietăţilor materialului (de exemplu spumarea, formarea de nămol) face necesară efectuarea unor măsurători de model pe sistemul de material tehnic, cu schimbarea dimensiunilor.

ZLOKARNIK, M., Magy. Kém. Lapja, **41**, nr. 11, noiem. 1986, p. 422—431.
A.W.

Sistemul CAD în ingineria instalaţiilor — stadiul actual, probleme şi şanse. Sistemul CAD (Computer aided design) a fost introdus iniţial pentru aplicaţii speciale, de exemplu, în industria aeronautică şi industria automobilelor. De circa un deceniu, sistemele CAD au devenit atît de interesante încît aplicarea lor a fost din ce în ce mai posibilă. Numai la începutul anului 1984, au fost vîndute în lume circa 1800 sisteme CAD de către 180 de producători de sisteme. În proiectarea instalaţiilor, părţi din capacitatea desenatorilor tehnici sînt sprijinite de CAD. În general, prin CAD se înţelege atît desenarea computerizată cît şi construcţia computerizată. În acest articol, accentul este pus pe aceste aspecte, cu cîteva indicaţii cu privire la posibilităţi de calculare. Astfel, după ce se face o prezentare a stadiului de dezvoltare la folosirea sistemelor CAD, sînt discutate problemele esenţiale ivite la aplicarea pînă în prezent a sistemelor CAD, legate de aplicarea în sine a sistemelorr în întreprinderi, dependenţa construcţiei de specialiştii de computeri, necesitatea formării acestora, costurile de bază, întreţinerea etc. Pe aceste baze, sînt discutate şansele oferite în viitor de sistemele CAD.

FUTTERER, E., Chem.-Ing.-Tech., **59**, nr. 1, ian. 1987, p. 23—26.
E.B.

Metodologia ridicării la scară a reactoarelor chimice. Cu toate că necesitatea modului de a proceda sistematic în cazul ridicării la scară a reactoarelor este accentuată în mai multe publicaţii, acest deziderat nu este respectat totdeauna în mod satisfăcător. În cazul ridicării la scară, metodica se referă nu numai la reactorul chimic ca atare, ci şi la toţi componenţii esenţiali ai procedeului chimic. În articol se tratează exclusiv ridicarea la scară a reactoarelor, dar fiind că cele mai mari dificultăţi provin de la extrapolarea reactorului. După descrierea procedurii, se arată prin cîteva exemple practica cum se poate utiliza metodica expusă.

TRAMBOUZE, P., Magy. Kém. Lapja, **41**, nr. 11, noiem. 1986, p. 432—439.
A.W.

Străpungerea în paturi fixe de adsorbţie: metode pentru calculare şi influenţa parametrilor operaţionali. În ultimii 20 de ani au apărut numeroase lucrări care descriu cinetica de adsorbţie şi caută calcularea curbelor de străpungere în paturi fixe. Ca la toate procedeele nestaţionare cu un transpor de căldură şi de masă între un pat fix — în cazul de faţă adsorbantul — şi o fază fluidă — aici fluxul de gaz cu adsorbtivul — procesele pot fi redate numai cu ajutorul unor modele, care simplifică mai mult sau mai puţin fizica. În articol se face o descriere analitică şi se discută diferiţi parametri ţinînd seama de importanţa influenţei parametrilor asupra unei curbe de străpungere. Sînt tratate următoarele efecte asupra unei curbe de străpungere; cu indicarea unor soluţii de aproximare, unde a fost cazul: dispersia axială, forma izotermelor, condiţii pentru „Constant Pattern", rezistenţe la transportul de masă, adsorbţia concomitentă a mai multor componente, fronturi de temperatură şi de concentraţie, adsorbţia adiabatică neizotermă, curba de echilibru adiabatic.

KAST. W. şi OTTEN, W., Chem.-Ing.-Tech., **59**, nr. 11, ian. 1987, p. 1—12
E.B.

Repartiţia concentraţiilor într-un pat fix de adsorbant. Pe baze datelor experimentale cunoscute, au fost deduse ecuaţiila care descriu repartiţia pe înălţime a concentraţiei compusului adsorbit într-un pat fix de material adsorbant, în condiţii izoterme. Ecuaţiile obţinute pot fi utilizate în proiectarea utilajelor de adsorbţie cu ajutorul calculatoarelor.

BAO-CI-ŢIUAN, J. Pricl. Him., **60**, nr. 1, ian. 1987, p. 78—81.
G.G.

Metoda termografică de cercetare a reacţiilor chimice în pat fluidizat. Se propune o nouă metodă termografică pentru cercetarea reacţiilor în pat fluidizat, bazată pe descompunerea termică a probei (pirită) într-un aparat de fluidizare în care se asigură uniformitatea temperaturii pe întreaga înălţime a stratului. Temperatura în pat, urmărită prin termocuple, se înregistrează cu ajutorul unui potenţiometru. Metoda propusă permite determinarea precisă a constantelor fizico-chimice şi a fost transpusă în expresii matematice, care pot fi extinse pentru cazul unei mari categorii de reacţii chimice cu descompunere termică, efectuate în pat fluidizat.

IAŢKOVSKI, A. M., BABAK, V. N., HOLPANOV, L. P., şi EVDOKIMOV, V. I., J. Pricl., Him., **60**, nr. 1, ian. 1987, p. 100—104.
G.G.

Posibilităţi pentru calcularea unor coloane de distilare cu sisteme separabile. După verificarea relaţiei NRTL pentru descrierea echilibrului lichid-lichid pe sistemul cuaternar DMF—B—n—C_7—apă, a fost posibilă efectuarea cu această relaţie a unor calcule de distilare în vederea stabilirii influenţei apei asupra calităţii produsului obţinut. De asemenea a fost efectuată o comparaţie între rezultatele obţinute cu acest model şi cele obţinute cu modelul UNIQUAC, chiar fără luarea în consideraţie a efectelor de separare care pot interveni în coloană. Ca exemplu de discuţii s-a ales obţinerea benzenului prin distilare extractivă cu dimetilformamidă din fracţii de benzine, pe motiv că existau suficiente date provenite de la funcţionarea unei instalaţii industriale. Au fost folosite mai multe programe de distilare. S-a constatat că, în prezenţa apei, modelele NRTL şi UNIQUAC reprezintă în mod diferit desfăşurarea distilării. Rezultatele obţinute cu modelul UNIQUAC concordă bine cu valorile obţinute la funcţionarea instalaţiei industriale, chiar dacă nu se ţine seamă de separarea care ar putea interveni în coloană. În schimb, modelul — NRTL dă rezultate deviate. Astfel, la încercările pe scară industrială s-a constatat că o creştere a alimentării — cu apă nu scade conţinutul de DMF din prodului de la capul coloanei, aşa cum este de aşteptat la calcularea cu ajutorul modelului NRTL; rezultatele obţinute cu modelul UNIQUAC, cu privire la conţinutul de DMF în produsul de la capul coloanei, la alimentare cu apă, se apropie cel mai mult de cele obţinute în cazul încercărilor pe instalaţie industrială.

HENNING, R., QUITZSCH, K. şi LEMPE, D., Chem. Tech. (Leipzig)., **38**, nr. 12, dec. 1986, p. 514—517.
E.B

Avantajele economice şi de ingineria proceselor de extrudere la fierbere, în comparaţie cu procedeele uzuale din industria alimentară. Extruderea la fierbere, ca procedeu modern la temperaturi ridicate şi de scurtă durată, pătrunde din ce în ce mai mult în ramuri ale industriei alimentare şi industriei chimice. Cu ajutorul ei sînt realizate produse inovative şi sînt copiate şi obţinute mai avantajos produse deja cunoscute. Pentru extruderea la fierbere se folosesc astăzi o multitudine de sisteme, dintre care cele mai importante sînt prezentate în articol. Se discută modul de lucru al extruderilor: comportarea reologică, repartiţia duratei de şedere a materialului în extruder, bilanţurile de energie, comportarea temperatură/durată, comportarea energie/temperatură. Faptul că durata de fierbere, de ordinul secundelor, se găseşte la temperaturi înalte este favorabil pentru conţinutul de substanţe active şi ingrediente şi conduce la distrugerea rapidă a microorganismelor. De asemenea, produsele finite au durabilitate mai lungă datorită conţinutului mai scăzut de apă. De obicei extruderea se efectuează pînă la conţinutul final de umiditate, sau aproape de acesta, astfel încît nu trebuie evaporate cantităţi mari de apă. Ca procedeu care cruţă produsele, extruderea la fierbere a găsit variate aplicaţii pentru biopolimeri şi economiseşte costurile instalaţiilor cu 15—70%. Sînt discutate unele aplicaţii ilustrative ale extruderii la fierbere pentru obţinerea unor produse semifabricate şi finite din industria alimentară.

WIEDMANN, W. şi STROBEL, E., Chem.-Ing.-Tech., **59**, nr. 1, ian. 1987, p. 35—45.
E.B.

INDUSTRIE ANORGANICĂ.

Purificarea prin cristalizare a azotatului de stronţiu de compuşii bariului. Bariul constituie principala impuritate prezentă în concentratele minerale de stronţiu şi din această cauză procedeele de obţinere a compuşilor puri de stronţiu implică în mod obligatoriu purificarea de bariu. A fost elaborată o nouă tehnologie de purificare a concentratelor mixte de Sr—Ba. În prima treaptă de prelucrare, concentratul, cu un conţinut de circa 80% $Ba(NO_3)_2$, se tratează cu o soluţie de 5—10% HNO_3. În soluţie trec 95% din $Sr(NO_3)_2$ prezent în concentrat care se separă prin filtrare de reziduul neatacat de $Ba(NO_3)_2$. În etapa următoare, în soluţia limpede se adaugă $Ca(NO_3)_2$, într-o cantitate necesară atingerii unei concentraţii de 4%. Soluţia mixtă de azotaţi de stronţiu şi de calciu se evaporă şi se cristalizează în mai multe trepte, obţinîndu-se în final $Sr(NO_3)_2$ cristalin, cu un conţinut $\leqslant$ 0,01% Ba şi < 0,008% Ca

SADOHINA, L. A., ZIMINA, G. V. şi POLETAEV, I. F., J. Pricl., Him. **59**, nr. 12, dec. 1986, p. 2679—2683.

G.G.

Sistemul $CO(NH_2)_2-(NH_4)_2SO_4-H_2O$ la 0 şi 15° C. Solubilitatea reciprocă a componentelor sistemului $CO(NH_2)_2-(NH_4)_2SO_4-H_2O$, la temperaturi scăzute, prezintă un interes deosebit în vederea producerii unor noi sortimente de îngrăşăminte lichide. Cercetarea sistemului la temperaturile de 0 şi 15°C nu a dus la identificarea unor compuşi chimici. S-a stabilit că raportul molar carbamidă sulfat de amoniu creşte proporţional cu creşterea temperaturii în soluţia eutonică. Conţinutul maxim de azot din soluţiile eutonice, la temperaturile de 0 şi 15°C este, corespunzător, de 19,7 şi 22,8%.

SENKIN, I. S., DAVIDOV, I. I., DORFMAN E. I., CERNIAVSKAIA, N. I. şi SAPRONOVA, E. A. J. Neorg. Him., **31** nr. 12, dec. 1986, p. 3211—3212.

G.G.

Viteza procesului de descompunere a azotatului de amoniu solid în prezenţa umidităţii şi a acidului azotic în exces. Azotatul de amoniu tehnic, folosit ca îngrăşământ, conţine întotdeauna o oarecare cantitate de apă (pînă la 0,6%) şi urme de acid azotic adsorbit, impurităţi care duc la reducerea stabilităţii în sistemul $H_2O-HNO_3-NH_4NO_3$ în decursul stocării îngrăşămintelor. Cercetarea sistemului arătat, la temperaturi pînă la 140°C, a arătat că prezenţa urmelor de HNO_3 liber accelerează puternic procesul de descompunere termică al azotatului de amoniu tehnic. Au fost deduse ecuaţiile care descriu desfăşurarea procesului de descompunere a produsului tehnic datorită impurităţilor conţinute în îngrăşământ.

RUBŢOV, I. I., KAZAKOV, A. I., ANDRIENKO, L P., STRIJEVSKI, I. I. şi MOŞKOVICI, E. B., J. Pricl. Him., **60**, nr. 1, ian. 1987, p. 3—7.

G.G.

Substanţe nutritive pentru plante şi îngrăşăminte. Procedee noi, formulări, utilizări. În articol se relatează despre noi metode de obţinere a substanţelor nutritive pentru plante, respectiv a îngrăşămintelor de amestecare şi de utilizare a acestora. Bastonaşele de îngrăşăminte se utilizează azi în casă şi grădină, dar şi la întreprinderile horticole. În afară de îngrăşămintele speciale, acestea mai pot conţine anumite substanţe nutritive pentru plante, dozate în mod special, care în felul acesta pot fi administrate solului şi astfel plantelor. Îngrăşămintele lichide sînt mult utilizate la ora actuală şi deocamdată nu se simte nevoia unor variante noi. În final se arată modul cum din deşeuri de seminţe se pot fabrica îngrăşăminte.

RAU, W., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **113**, (83), nr. 1, 22 ian. 1987, p. 19—21

A.W.

INDUSTRIA ORGANICĂ

Procdeu pentru degradarea continuă, prin iradiere cu electroni, a PTFE la perfluoralchene şi perfluoralcani. Obţinerea unor compuşi perfluoruraţi organici folosiţi în sintezele de diverse produse speciale necesită procedee costisitoare. Se cunosc procedeul tradiţional de electrofluorurare, procedeul de telomerizare şi precesul de oligomerizare a tetrafluoretilenei. În ultimul timp li s-a alăturat reacţia de degradare chimică prin iradiere cu electroni a politetrafluoretilenei (PTFE). Sub acţiunea unor radiaţii bogate în energie, moleculele catenare de PTFE sînt degradate prin ruperea stohastică a legăturilor C—C, dar şi a legăturilor F—C. Lungimea catenelor produselor de degradare (perfluoralchene şi perfluoralcani) este determinată de doza de radiaţii şi temperatură. Interesante din punct de vedere aplicativ sînt lungimi de catene de C_6-C_{14}. Sînt prezentate principiile procesului şi concepţia aparatului. Componentul esenţial al acestei concepţii este folosirea unui suport sub forma unui strat subţire, temperat, care este introdus într-un reactor complet închis exterior şi inertizat. Ca sursă de radiaţii s-a folosit un accelerator de electroni sovietic ELT-1,5, care lucrează în domeniul de energie 0,5—1,5 MeV, cu o forţă maximă de 18 kW la 1 MeV. Sînt discutate caracteristicile tehnice şi modul de lucru al reactorului cu palete folosit la degradarea PTFE. La această degradare se poate folosi PTFE sub orice formă, chiar deşeuri rezultate la prelucrarea mecanică a unor materiale din PTFE.

BRINK, H.-J., LUNKWITZ, K. şi FERSE, A., Chem. Tech. (Leipzig), **39**, nr. 1, ian. 1987, p. 30—35.

E.B.

Geluri şi microemulsii. S-a urmărit elaborarea unui produs sub formă de gel pentru pielea sensibilă, lezată într-o oarecare măsură. Luîndu-se în consideraţie caracteristicile produsului preparat cu agentul de gelificare corespunzător, posibilităţile de formulare, pretenţiile consumatorului şi ale producătorului, reiese următorul tablou: (a) formularea cu poliacrilaţi este aproape nelimitat posibilă atît pentru produsele clasice, cît şi pentru produsele de masă; (b) este indicat să se recurgă la polizaharide acolo, unde agenţii de gelificare sintetici sînt nedoriţi, adică acolo unde materiile prime naturale sînt de preferat; (c) stearaţii de aluminiu şi acidul silicic pirogen nu pot fi utilizaţi pentru exemplul ales, deşi s-ar putea imagina de exemplu formulări de geluri pentru masaje; (d) bentonitele nu au domenii de utilizare; (e) o reţetă sub forma unei microemulsii poate fi concepută numai la un produs la care anumite substanţe active trebuie să pătrundă în straturi mai adînci ale pielei, ca un fel de medicament şi la care produs este dovedit că microemulsia furnizează rezultate evident mai bune, fără a se manifesta mai nefavorabil din punct de vedere dermatologic, decît un produs de comparaţie pe bază de macroemulsie clasică.

RITTER, U., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **112** (59), nr. 20, 19 dec. 1986, p. 699—702.

A.W.

Utilizarea şi înnobilarea deşeurilor agricole. Din cauza caracterului finit al rezervelor fosile de purtător de energie, în zilele noastre se manifestă un interes tot mai mare pentru sursele de materii prime şi de energie nefosile, iar în cadrul acestora pentru cele de origine vegetală, care sînt regenerabile în natură. Autorii arată pe scurt posibilităţile de valorificare termică a energiei existente în deşeurile agricole. Dintre domeniile examinate ei prezintă în continuare rezultatele acelor experienţe, al căror obiectiv a fost carbonizarea deşeurilor formate în cantităţi mari (paie de cereale, tulpini de porumb tărîţă de furfurol). Se prezintă distribuţia cantitativă şi principalele caracteristici ale produselor ce se pot obţine din diferite materii prime. Se discută posibilităţile modificărilor tehnologice care influenţează compoziţia produselor şi randamentele.

CSIKOS, R., FARKAS, L. P. şi REMÉNYI, J., Magy. Kém. Lapja, **41**, nr. 11, noiem. 1986, p. 401—406.

A.W.

Valorificarea dirijată a unor sisteme biologice. De cînd Avery a putut dovedi pentru prima dată că informaţia genetică este depozitată în de mult cunoscuta macromoleculă ADN (acidul dezoxiribonucleic), a început o intensă ocupaţie cu privire la factorul ereditar, care a condus la lămurirea structurii moleculare a acestei substanţe (Watson şi Crick, 1953). Ca urmare s-au obţinut numeroase informaţii cu privire la modul cum informaţia genetică este transmisă de un organism urmaşilor săi şi la modul în care informaţia genetică este închisă într-un domeniu exact de ADN. Astăzi este posibil, ca prin modificări dirijate pe materialul genetic al organismelor, să se realizeze noi proprietăţi ale organismelor. În articol sînt

prezentate pe larg dezvoltarea şi metodele tehnologiei genetice, cele mai importante domenii de aplicare (terapeutice şi vaccinuri, celule hibride, diferite produse pure. Sînt menţionate cooperările existente între diferite firme din lume pentru realizarea unor produse farmaceutice şi chimice prin tehnologii genetice. Sînt arătate perspectivele pe care le prezintă tehnologia genetică pentru realizarea unor noi medicamente şi microorganisme, perspectivele pe care le prezintă metodele de tehnologie genetică pentru creşterea plantelor şi animalelor, aplicaţii diagnostice etc. Totuşi, pe lîngă multiplele ei aspecte pozitive, tehnologia genetică prezintă şi pericole în ceea ce priveşte aplicarea ei la experimente care trebuie considerate cu cea mai mare seriozitate, datorită implicaţiilor lor etice.

MARQUARDT, R., PRÄVE, P. şi WINNACKER, E. L., Chem.-Ing.-Tech., 59, nr. 1, ian. 1987, p. 27—34

E B.

PETROCHIMIE

Compoziţia hidrocarburilor solide şi semisolide din ţiţei. Articolul este continuarea celui apărut în nr. 14 (1986) al revistei mai jos indicate. Se arată că, mulţumită metodelor moderne de analiză instrumentală, a fost posibilă adîncirea studiului gaciului de parafină. Structurile propuse pentru moleculele mijlocii ale hidrocarburilor ciclice din gaciul de parafină pot fi corelate şi cu proprietăţile lor. Se arată de asemenea că structura chimică a seriilor de hidrocarburi ciclice şi mai ales policiclice este foarte asemănătoare şi că diferenţele structurale pot consta în principal în lungimea catenei laterale a sistemului ciclic. Izoparafinele manifstă şi ele o structură chimică relativ simplă. Se prezintă şi se analizează diferitele posibilităţi ale descompunerii gaciului de parafină. Se discută compoziţia şi structura chimică a produselor obţinute la separărea lor cu ajutorul combinaţiei de adiţie cu uree şi tiouree. Se explică anomalia observată în dependenţa de temperatura de fierbere a densităţii şi a indicelui de refracţie ale unor fracţiuni de hidrocarburi semisolide şi solide din gaciul de parafină. Cercetările au arătat că gaciul de parafină conţine fracţiuni cu proprietăţi foarte asemănătoare celor ale produselor tipice de petrolat, microceruri şi ceruri întărite. Aceasta însemnează că gaciul de parafină constituie o materie primă potenţială pentru diverse produse speciale de ceară.

KAJDAS, CZ., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **112**, (82), nr. 19, 5 dec. 1986, p. 673—677.

A.W.

APE REZIDUALE

Epurarea biologică a apelor reziduale cu o performanţă înaltă de degradare (Procedeul HCR). Aplicarea consecventă a cunoştinţelor tehnologice a dus la elaborarea unui reactor de mare performanţă pentru epurarea biologică a apelor reziduale, care se deosebeşte de instalaţiile convenţionale printr-o performanţă înaltă de degradare, o construcţie compactă şi o funcţionare favorabilă pentru mediul înconjurător. În felul acesta apare şi posibilitatea de a trata apele reziduale industriale chiar la locul formării lor, integrînd astfel epurarea în procesul de producţie. Performanţa de degradare biologică în reactorul compact, care este de 10—30 de ori mai ridicată decît în procesele convenţionale de epurare cu nămol activat, se bazează pe modul de funcţionare special al reactorului compact, cu următoarele caracteristici: performanţă ridicată de schimb de material printr-o suprafaţă extrem de mare de schimb gaz-lichid şi distribuţia extrem de fină a masei de bacterii, indice de nămol coborît şi astfel o eficacitate mărită de separare în bazinele de sedimentare o mare flexibilitate tehnologică.

RÄBIGER, N., NAUNDORF, E. A. şi VOGELPOHL, A., Fegt Wiss. Techn.-Fat Sci. Techn., 89, nr. 1, ian. 1987, p. 36—39.

A.W.

DIVERSE

Stocarea hidrogenului pe unele materiale solide. În vederea identificării de noi materiale de stocare a hidrogenului au fost efectuate teste de adsorbţie—desorbţie a hidrogenului la presiune, pe aliaje Fe—Si, zeoliţi şi cărbune activ, cu şi fără adaos de Pd. Zeoliţii şi cărbunele activ cu paladiu adsorb reversibil cantităţi apreciabile de hidrogen. Aliajele Fe—Si prezintă capacităţi reduse de adsorbţie a hidrogenului, care cresc cu numărul ciclurilor adsorbţie — desorbţie.

ZANELLA, E. şi LAVORATO, G., Riv. dei Comb., 40, nr. 8—9, aug.-sept. 1986, p. 254—262.

T.S.

Conţinutul de colesterol al uleiurilor vegetale. În uleiurile vegetale, sterolii sînt conţinuţi sub formă liberă, ca esteri de acizi graşi, în legătură glicozidică şi acil-glicozidică şi în lipoproteine, ale căror structuri nu au fost încă lămurite în mod univoc. Compoziţia acestor cinci surse de steroli şi conţinuturile lor de colesterol variază considerabil chiar în acelaşi ulei. În ultimii cîţiva ani, uleiurile vegetale au fost analizate în toată lumea, în privinţa conţinutului lor de colesterol. Întrucît au fost utilizate metode diferite, rezultatele sînt greu comparabile între ele. Din cauza reactivităţii mult diferite a sterolilor cu provenienţe diverse, majoritatea testelor s-au referit numai la fracţiunea de steroli liberi şi cei esterificaţi cu acizi graşi. După o evaluare critică a datelor din literatură, autorul calculează conţinuturile medii de colesterol care sînt de aşteptat în principalele uleiuri comestibile disponibile în comerţ. Studiul are scopul de a furniza date pe o bază uniformă cu privire la declararea şi însumarea cantităţilor de colesterol îngerate odată cu alimentele.

SEHER, A., Fete Wiss. Techn.-Fat Sci. Tech., 89, nr. 1, ian. 1987, p. 27—30.

A.W.

Optimizarea datelor experimentale. Multe dintre lucrările de cercetare implică studierea mai multor variabile experimentale. Presupunerea că unele dintre variabile nu au o influenţă, duce la excluderea lor, putînd afecta negativ cursul programelor de cercetare. Există mai multe căi de planificare a experienţelor pentru aproximarea influenţei diverselor variabile: analiza de regresie, experiment factorial, EVOP şi simplex EVOP. O eficienţă şi precizie mărită pentru un număr minim de experienţe le conferă aplicarea metodei Plackett-Burman.

JONES, K., Int. Lab., 16, nr. 9, sept. 1986, p. 32—45.

T.S

Folosirea unor calculatoare de buzunar programabile pentru calcularea ingineriilor de proces. Folosirea calculatoarelor de buzunar programabile este foarte eficientă, mai ales la calcule voluminoase, deseori necesare. În special la calcule de iteraţii şi de optimizări se poate realiza o enormă economie de timp, cu erori minimalizate, atunci cînd se ţine seamă de anumite reguli fundamentale la programare. La folosirea calculatoarelor de buzunar programabile este importantă respectarea posibilităţilor în mod optim, cu considerarea limitelor. Scopul articolului este darea unor indicaţii pentru realizarea unor programe simple sau mai complexe pentru calculatoare de buzunar programabile. Indicaţiile nu se referă la o anumită sarcină sau un anumit tip de calculator. Pentru o mai bună înţelegere, însă, este indicat un exemplu complet de programare a unei calculări inginereşti pentru două tipuri de calculatoare unul HP 41 (limbaj special de programare), iar celălalt Sharp PC 1401 sau PC 1350 (BASIC).

HÜNING, W. şi BRUNBERG, R., Chem.-Ing.-Tech., 59, nr. 1, ian. 1987, p. 46—55.

E.B.

Situaţia actuală în industria chimică mondială. Autorii oferă o trecere în revistă a schimbărilor intervenite în ultimii ani în industria chimică din lume. Se prezintă principalele materii prime ale industriei chimice şi datele de producţie ale grupelor ei de produse. Pe zone geografice sînt examinate dinamica volumului producţiei şi situaţia diferitelor ramuri ale industriei chimice. Se discută dezvoltarea previzibilă pentru perioada următoare, prezentînd problemele cele mai importante ale restructurărilor.

JUHÁSZ, P. şi NYÉKI, Gy., Magy. Kém. Lapja, 41, nr. 12, dec. 1986, p. 448—452.

A.W.

TEMATICA REVISTEI DE CHIMIE

Servind ştiinţa şi tehnica, Revista de Chimie are drept scop să sprijine, prin materialele pe care le publică şi prin problemele pe care le discută, realizarea în cele mai bune condiţii a sarcinilor trasate industriei chimice prin hotărîrile de partid şi de stat.

Tematica revistei este profilată să cuprindă problemele care interesează cercetarea, proiectarea, producţia, controlul fabricaţiei, calitatea producţiei, protecţia muncii, informarea şi perfecţionarea cadrelor.

I. PROBLEME DE CERCETARE

Articole care se referă la cunoaşterea şi dezvoltarea bazei teoretice a proceselor şi a operaţiilor de bază, care privesc tehnologiile curente din industria noastră chimică, ca, de exemplu: teoria proceselor catalitice, bazele teoretice ale principalelor procese fundamentale de prelucrare a hidrocarburilor, a gazelor industriale şi a materiilor prime indigene; teoria proceselor fotochimice şi electrochimice care sînt aplicate în industria chimică; teoria operaţiilor de prelucrare a mineralelor sau de îmbunătăţire a calităţii produselor; mecanisme ale unor procese referitoare la sinteza organică de bază sau la sinteza fină; cercetări de analiză spectrală şi cromatografice; operaţii unitare şi procese de transfer; cinetica industrială.

Articole care se referă la cercetări şi încercări de utilaje noi, cu obţinerea de parametri superiori, sisteme de automatizare etc.

II. PROBLEME DE TEHNOLOGIE CHIMICĂ

Revista publică, îndeosebi, articole de cercetare şi de sinteză din literatura actuală, care se referă la probleme, ca:

a. Valorificarea superioară a materiilor prime naturale şi industriale.

b. Tehnologii noi sau perfecţionate privind instalaţii chimice industriale.

c. Condiţionarea apelor potabile industriale şi reziduale.

d. Poluarea atmosferei.

e. Probleme de coroziune.

II. PROBLEME DE INGINERIE CHIMICĂ

a. Probleme de proiectare tehnologică de aparatură chimică de mare productivitate, automatizare, ingineria sistemelor.

b. Modelarea matematică în industria chimică.

c. Probleme tehnico-economice privind instalaţiile chimice.

d. Probleme legate de exportul de patente ori licenţe, precum şi de instalaţii industriale.

IV. PROBLEME DE UTILAJ CHIMIC

a. Calculul şi construcţia utilajului chimic.

b. Fabricarea, montarea, repararea şi întreţinerea utilajului chimic.

V. PROBLEME REFERITOARE LA ORGANIZAREA ŞTIINŢIFICĂ A PRODUCŢIEI

VI. CALITATEA PRODUSELOR ŞI LĂRGIREA SORTIMENTELOR

VII. PROBLEME DE PROTECŢIA MUNCII ŞI TEHNICA SECURITĂŢII

VIII. PROBLEME DE PERFECŢIONARE ŞI SPECIALIZARE A CADRELOR TEHNICE

Articolele, studiile, notele care se vor prezenta spre publicare Revistei de Chimie trebuie să conţină elemente de tehnică nouă, să privească aspectele economice din toate punctele de vedere, să constituie un factor de progres şi de dezvoltare a ştiinţei şi tehnicii chimice din Republica Socialistă România.

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 Bucureşti, CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim
Administraţia: I.A.D.T.I.C.—Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 495354 sau 496580, int. 148 cont virament 30.14.6.03.01.
B.N. R.S.R., filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia, sectorul export—import presă, P.O. Box 12—201, telex 10376—prsfir, Bucureşti, Calea Griviţei nr 64—66, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti.

Index 44304.

Industrial central for dyestuffs, paints and detergents

309, Ion Şulea Blvd.-Bucharest
Phones: 306835; 305730; Telex: 10497

produces and delivers a wide range of detergents and auxiliaries based on surface-active substances:

- light wash detergents PERLAN ALB
- heavy wash detergents DETIM
- detergents for automatic washing machines DERO AUTOMATIC
- universal detergents ELDET

- auxiliaries for the textile, chemical fibres and leather industry
- pesticide emulgators
- metal degreasing substances
- auxiliaries and emulgators for other industrial fields

Chimica

Exporter:
CHIMICA
FOREIGN TRADE COMPANY
202 A, Splaiul Independenței
Bucharest-Romania
Phones. 49 50 60; 49 50 10
Telex: 10073; 11489 chico-r

INDUSTRIAL CENTRAL FOR MEDICINAL DRUGS AND COSMETICS

IMECO

offers:

pellamar®
Dr. Ionescu-Galaţeanu

formula 2
Original Romanian Cosmetics

- tonic lotion; cleansing milk; hydrating day cold cream for dry and oily complexion; nourishing night cold cream; emollient eye cream; massage cream
- active ingredients extracted from sapropelic muds
- specially meant for sensitive complexions
- make your skin-supple, emollient, smooth

Producer:

Miraj
Enterprise for Cosmetics
5, Răcari St.
Telephone: 21 21 84
Telex: 10896
Bucharest, Romania

Exporter:

Chimica Foreign Trade Company
202 A, Independenţei Spl.
Bucharest, Romania
Telephone: 49 50 60, 49 50 10
Telex: 11489, 10073 chico-r

INDUSTRIAL CENTRAL FOR MEDICINAL DRUGS AND COSMETICS
BUCHAREST-ROMANIA

Pentoxifilin

Peripheral vasodilator acting upon arterioles and capillaries, favouring opening of capillaries and improving blood viscosity, tissues oxygenation and nutrition, mainly in areas with irrigation disorders

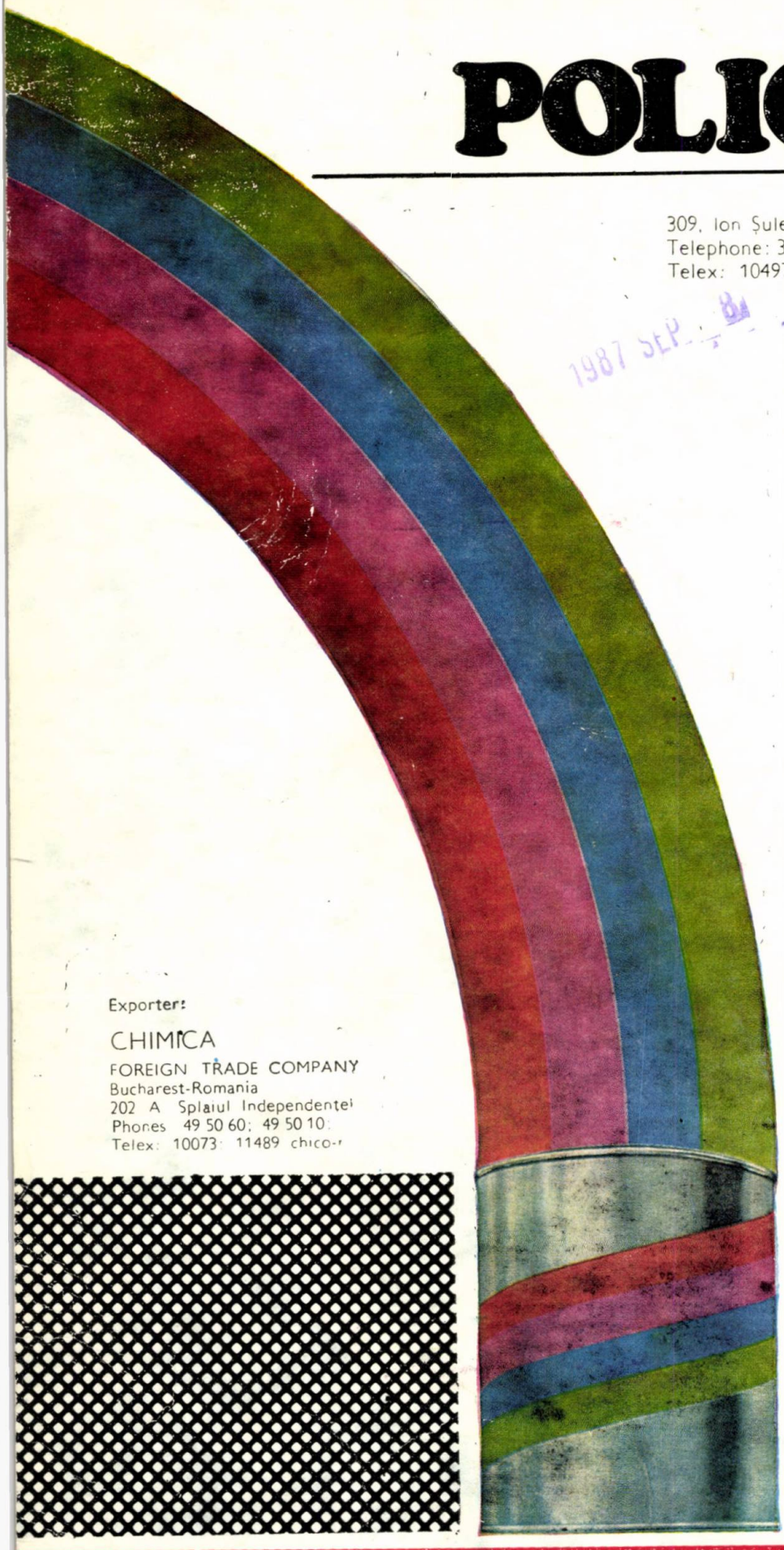
PRODUCER:
„TERAPIA"
ENTERPRISE FOR MEDICINAL DRUGS
Cluj-Napoca — Romania

EXPORTER:
CHIMICA
FOREIGN TRADE COMPANY
202 A, Spl. Independenței
Phone: 19 50 60; 49 50 10
Telex: Chico-R 11489, 10073
Bucharest-Romania

POLICOLOR

309, Ion Şulea Blvd-Bucharest
Telephone: 30.57.30
Telex: 10497

1987 SEP



produces and delivers:

prime paints, putty, paints, enamels and lacquers for

- *protection and finishing of agricultural machinery and vehicles*
- *finishing of cars, auto-trucks, buses*
- *furniture industry*
- *anticorrosive protection of equipment operating in aggressive media*
- *building sector*
- *traffic signs*
- *outer dyeing of metalic containers*
- *miscellaneous uses*

The wide colour range of these products provides a pleasant appearance, a good protective capacity and an ever-lasting wearing resistance, achieving at the same time an excellent processing behaviour.

Exporter:

CHIMICA
FOREIGN TRADE COMPANY
Bucharest-Romania
202 A Splaiul Independenței
Phones 49 50 60; 49 50 10
Telex: 10073; 11489 chico-r

E 1446
04

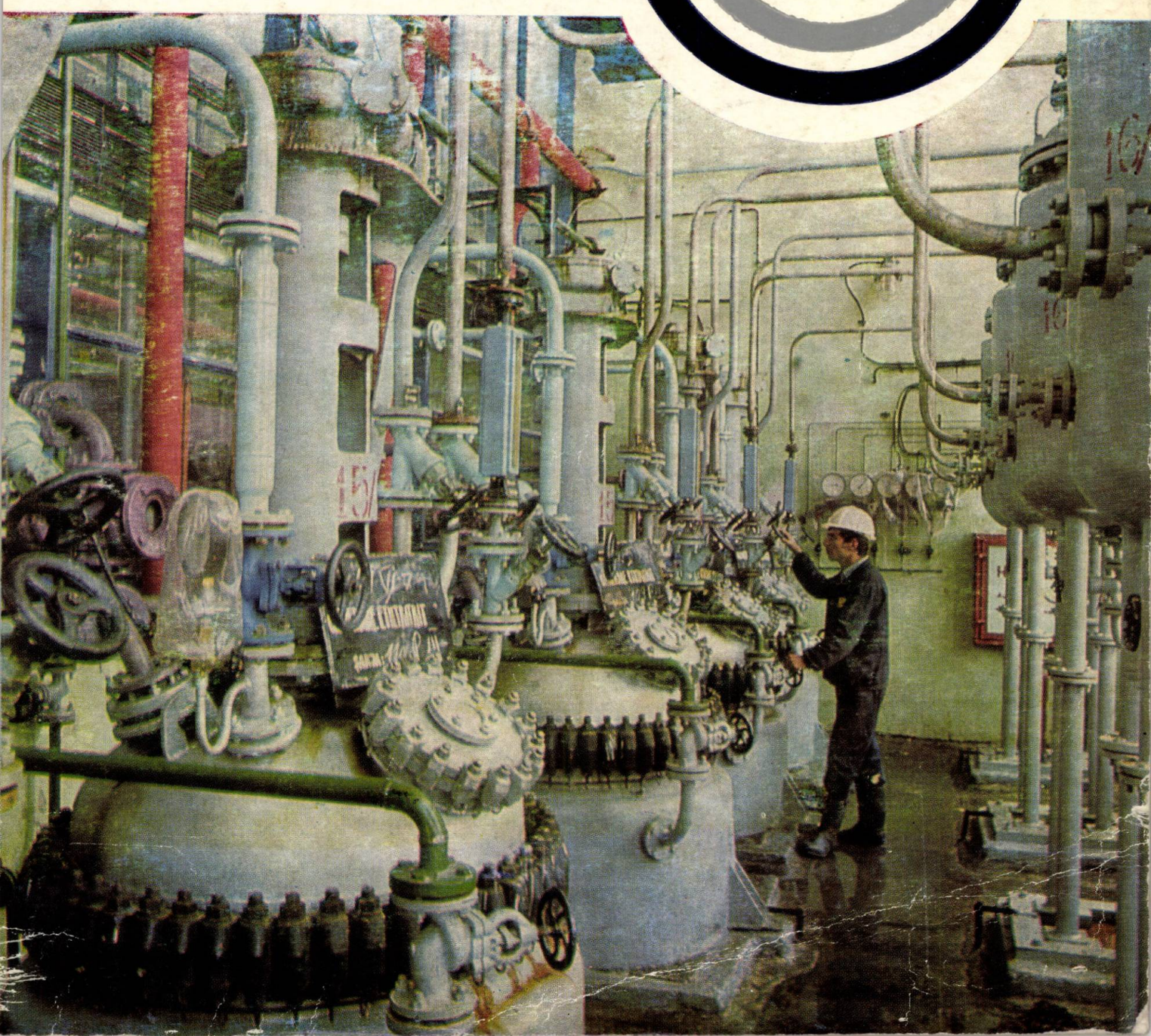
revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

Referálva
1987 OKT 01

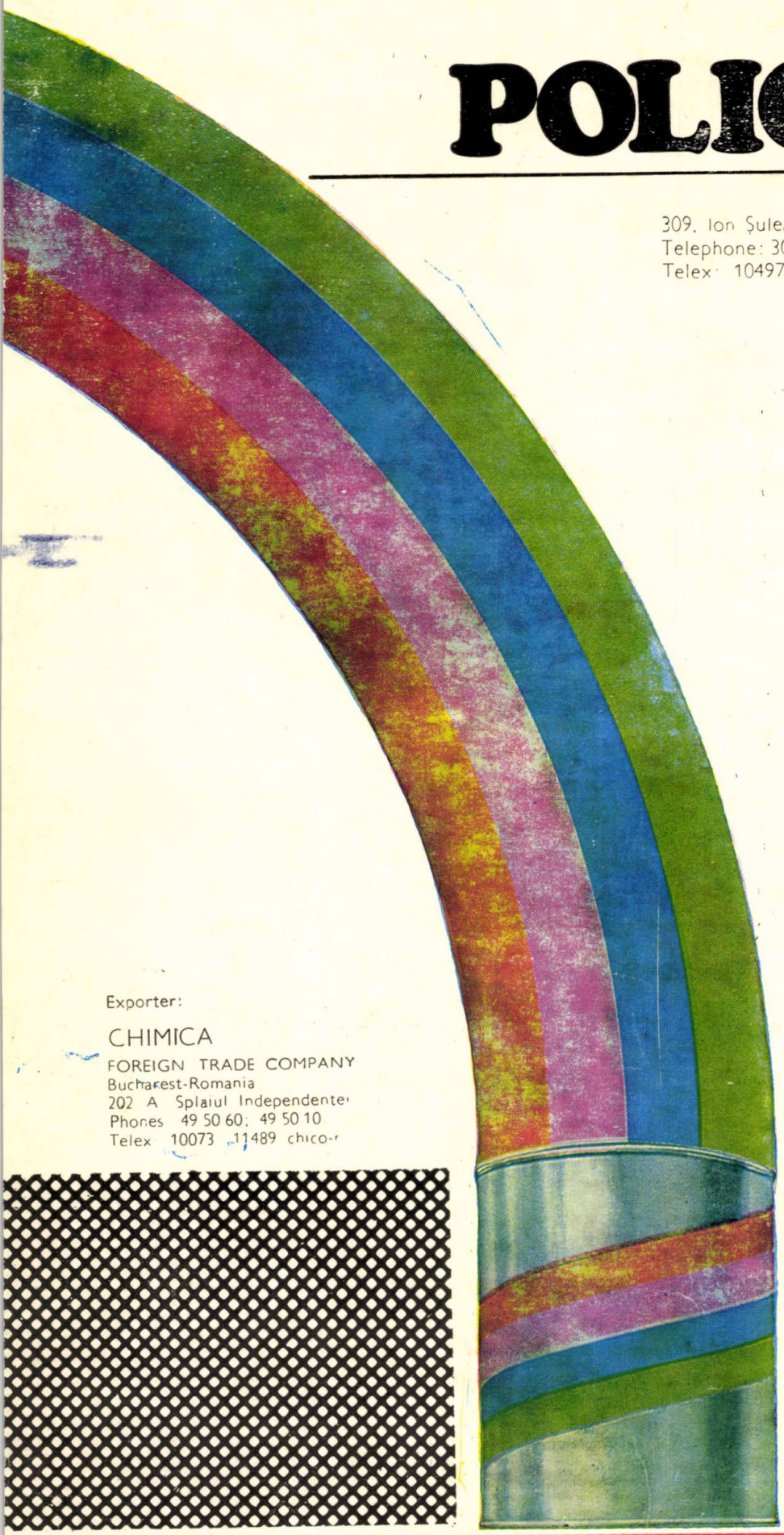
iunie 1987
vol. 38 pag. 457—552
Chem. Abs,:
RCBUAU 38 (6) 457—552 (1987)

6



POLICOLOR

309, Ion Şulea Blvd-Bucharest
Telephone: 30.57.30
Telex: 10497



produces and delivers:

prime paints, putty, paints, enamels and lacquers for

- *protection and finishing of agricultural machinery and vehicles*
- *finishing of cars, auto-trucks, buses*
- *furniture industry*
- *anticorrosive protection of equipment operating in aggressive media*
- *building sector*
- *traffic signs*
- *outer dyeing of metalic containers*
- *miscellaneous uses*

The wide colour range of these products provides a pleasant appearance, a good protective capacity and an ever-lasting wearing resistance, achieving at the same time an excellent processing behaviour.

Exporter:

CHIMICA
FOREIGN TRADE COMPANY
Bucharest-Romania
202 A Splaiul Independenței
Phones 49 50 60; 49 50 10
Telex 10073, 11489 chico-r

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

iunie 1987
vol. 38, pag. 457 — 548
Chem. Abs.:
RCBUAU 38 (6) 457 — 548 (1987)

6

COLEGIUL DE REDACŢIE

MARIA IONESCU (preşedinte); GAVRIL MUSCA (vicepreşedinte); SEVER ŞERBAN (vicepreşedinte).
FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; MIHAI ELIAN; EMIL GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUŢĂ; CONSTANTIN SÂRBU; TEODOR ŞUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacţie); CAMELIA STANCIU (redactor)

A. CĂLUŞARU
Expresia matematică nenumerică a structurii şi reacţiilor chimice. IV. Matrici pentru perechi de mecanisme tipice în centri de reacţie cu trei atomi 461

V. V. JINESCU
Principiul conservării şi transformării energiei în formulare cauzală 469

E. POPA, O. MAIOR şi E. GUŢĂ
Condensarea crotonică a 2-formilfenoxatiinei cu derivaţi substituiţi ai acetofenonei 475

C. IDIŢOIU
Interacţiunea dintre grupele sulfonice legate de polimeri şi compuşii oxigenaţi. IV. Influenţa unor caracteristici ale catalizatorilor în heteroliza HPC 480

N. BÎLBĂ, KIM GEN WEN, D. BÎLBĂ, N. NAUM şi V. ABABI
Adsorbţia izomerilor xilenici pe zeoliţi de tip X, modificaţi cu ioni K^+ şi Ba^{2+} 484

R. VÎLCU, I. GĂINAR şi G. ANIŢESCU
Al doilea coeficient virial de interacţiune pentru amestecuri binare de gaze 489

G. SAMOILĂ şi M. DAMIAN
Complexul ternar tetratiocianato-N-zincat (II) de bis-(pentametil-*p*-rozanilină) 492

E. VERESS, E. HOPÎRTEAN, C. SAVICI şi A. BOKOR
Sticle electrodice de *p*H. I. Elaborarea şi caracterizarea fizică a unor sticle litice 495

O. FLOAREA şi M. MIHAI
Transferul de masă de la un lichid în curgere vîscoasă la o picătură sferică. I. Regim staţionar 500

V. MAGEARU, E. DIACU şi C. LUCA
Senzor electrochimic pentru determinarea dioxidului de carbon 506

M. CIUGUDEANU şi M. COTIGĂ
Evaluarea toxicităţii cronice a morfolinei 510

G. A. MATEESCU şi D. MATEESCU
Efectul adaosurilor de stibiu în aliaj şi al acidului fosforic în electrolit asupra coroziunii plumbului şi a degajării oxigenului în sistemul electrochimic $Pb/PbO_2/H_2O/O_2/H_2SO_4 + H_3PO_4$ 515

A. PAVEL
Acţiunea distructivă a azotului tehnologic în componentele tubulare ale cuptoarelor petrochimice 522

SCURTE COMUNICĂRI

L. LENŢA, T. MENDEL, S. MATEI şi M. SCLIFOS
Utilizarea catalizei prin transfer interfazic la obţinerea unor fenoxiacetaţi de etil 525

M. GLIGAN, M. ABRUDEAN, A. BÂLDEA şi D. AXENTE
Reactor catalitic pentru recombinarea oxidului de carbon cu oxigenul dintr-un laser cu frecvenţă mare de repetiţie a impulsurilor 526

Biotehnologie 543 • Brevete 468, 479, 488, 528 • Cronică 460, 552 • Documentare 544 • Noutăţi pe meridiane 534 • Recenzii 483, 494, 521

Coperta: Întreprinderea de Medicamente „Terapia" — Cluj-Napoca.

CONTENTS

A. CĂLUŞARU
Numerical Mathematical Expression of Chemical Structure and Reactions. IV. Matrixes for Pairs of Typical Mechanisms in Reaction Centres with Three Atoms 461

V. V. JINESCU
The Principle ot Energy Conservation and Conversion in Cauzal Formulation 469

E. POPA, O. MAIOR, E. GUŢĂ
Crotonic Condensation of 2-Formylphenoxatyine with Substituted Derivatives of Acetophenone 475

C. IDIŢOIU
Interaction of Sulphonic Groups Linked to Polymers and Oxygenated Compunds. IV. Influence of Some Characteristics of Catalysts in Heterolysis of Cumene Hydroperoxide 480

N. BÎLBĂ, KIM GEN WEN, D. BÎLBĂ, N. NAUM, V. ABABI
Adsorption of Xylene Isomers on X-type Zeolites, Modified with K^+ and Ba^{2+} Ions 484

R. VÎLCU, I. GĂINAR, G. ANIŢESCU
Second Virial Coefficient for Interaction of Binary Gas Mixtures 489

G. SAMOILĂ, M. DAMIAN
Ternary Tetrathiocyanate-N-Zincate (II) Complex of Bis-(pentamethylparazonyline) 492

E. VERESS, E. HOPÎRTEAN, C. SAVICI, A. BOKOR
***p*H Electrode Glass. I. Manufacturing and Physical Characterization of Lithic Glass** 495

O. FLOAREA, M. MIHAI
Mass Transfer from a Viscous Flow Liquid to a Spherical Droplet. I. Stationary Drive 500

V. MAGEARU, E. DIACU, C. LUCA
Electrochemical Sensor for Carbon Dioxide Test 506

M. CIUGUDEANU, M. COTIGĂ
Evaluation of Chronic Toxicity of Morpholine 510

G. A. MATEESCU, D. MATEESCU
Effect of Allied Stibium and of Phosphoric Acid Addition to Electrolyte on Lead Corrosion and Oxygen Generation in $Pb/PbO_2/H_2O/O_2/H_2SO_4 + H_3PO_4$ Electrochemical System 515

A. PAVEL
Destructive Retention of Technological Nitrogen in Tubular Components of Petrochemical Ovens 522

BRIEF REPORTS

L. LENŢA, T. MENDEL, S. MATEI, M. SCLIFOS
Use of Interphase Transfer Catalysis to Ethyl Phenoxyacetate Manufacturing 525

M. GLIGAN, M. ABRUDEAN, A. BÂLDEA, D. AXENTE
Catalytic Reactor for Carbon Oxide Recombination with Oxygen in a High Frequency Impulse Repetition Laser 526

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
Cover: Drugs Plant „Terapia" — Cluj-Napoca

СОДЕРЖАНИЕ

А. КЭЛУШАРУ
Математическое числовое выражение струкуры и химических реакций. IV. Образцы для пар типических механизмов в реакционных центрах с тремя атомами. 461

В. В. ЖИНЕСКУ
Принцип консервации и трансформирования энергии в причинном формулировании. 469

Е. ПОПА, О. МАЙОР, Е. ГУЦЭ
Кротоновая конденсация 2-формилфеноксиксатинна с замещенными производными ацетофенона 475

К. ИДИЦОЮ
Взаимодействие между связанными с полимерами сульфогруппами и кислородосодержащими соединениями. IV. Влияние некоторых характеристик катализаторов в гетеролизе гидроперекиси кумола 480

Н. БЫЛЬБЭ, КИМ ГЕН ВЕН, Д. БЫЛЬБЭ, Н. НАУМ, В. АБАБИ
Адсорбция ксилольных изомеров на цеолитах типа X, модифицированных ионами K^+ и Ba^{2+} 484

Р. ВЫЛЬКУ, И. ГЭИНАР, Г. АНИЦЕСКУ
Второй вирциальный коэффициент взаимодействия для двойных смесей газов 489

Г. САМОИЛЭ, М. ДАМЬЯН
Тройной комплекс тетратиоцианато-N-цинкат(II) бис(пентаметилпарарозанилина) 492

Е. ВЕРЕШ, Е. ХОПЫРТЯН, К. САВИЧ, А. БОКОР
Электродные стекла для *p*H. I. Разработка и физическая характеристика литиевых стекол 495

О. ФЛОАРЯ, М. МИХАЙ
Массопередача от вязкотекущей жидкости к сферической капле. I. Стационарный режим 500

В. МАДЖАРУ, Е. ДЬЯКУ, К. ЛУКА
Электрохимический сензор для определения углекислоты 506

М. ЧУГУДЯНУ, М. КОТИГЭ
Оценка хронической токсичности морфолина 510

Г. А. МАТЕЕСКУ, Д. МАТЕЕСКУ
Эффект добавок сурьмы в сплаве и фосфорной кислоты в электролите на коррозию свинца и выделение кислорода в электрохимической системе $Pb/PbO_2/H_2O/O_2/H_2SO_4+H_3PO_4$ 515

А. ПАВЕЛ
Дистуктивное задержание технологического азота в трубчатых деталях нефтехимических печей 522

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Л. ЛЕНЦА, Т. МЕНДЕЛЬ, С. МАТЕЙ, М. СКЛИФОС
Применение катализа с межфазной передачей при получении некоторых феноксиацетатов этила 525

М. ГЛИГАН, М. АБРУДЯН, А. БЫЛЬДЯ, Д. АКСЕНТЕ
Каталитический реактор для рекомбинации углекислоты с кислородом в лазере большого повторения импульсов 526

Желающие вступить в переписку авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
На обложке: Лекорстбенное предприятие „Терапия" — Клуж-Напока

INHALT

A. CĂLUȘARU

Nicht nummerischer mathematischer Ausdruk der Struktur und der chemischen Reaktionen. IV. Matrices für Mechanismuspaare typisch für die Reaktionszentren mit drei Atomen 461

V. V. JINESCU

Das Prinzip der Konservierung und der Umwandlung der Energie in Kausalformularen 469

E. POPA, O. MAIOR, E. GUȚĂ

Krotonische Kondensation des 2-Formylphenxoathyins mit substituierten Acetophenonderivaten 475

C. IDIȚOIU

Wechselwirkung zwischen den an den Polymeren verbundenen Sulfongruppen und den Sauerstoffverbindungen. IV. Einfluss einiger Katalysatoreigenschaften auf die Heterolyse des Cumenwasserstoffperoxids 480

N. BÎLBĂ, KIM GEN WEN, D. BÎLBĂ, N. NAUM, V. ABABI

Adsorption der Xilolisomere auf mit K^+ und Ba^{2+} modifizierten Zeolithen vom X-Typ 484

R. VÎLCU, I. GĂINAR, G. ANIȚESCU

Der zweite viriale Wechselwirkungskoeffizient für binäre Gasgemische 489

G. SAMOILĂ, M. DAMIAN

Der ternäre Bis-(pentamethylpararosanilin)-tetrathyocianat-N-zinkat(II)-Komplex 492

E. VERESS, E. HOPÎRTEAN, C. SAVICI, A. BOHOR

Elektrodengläser für *p*H. I. Herstellung und physikalische Charakterisierung einiger Lithiumgläser 495

O. FLOAREA, M. MIHAI

Der Massenübergang von einer Flüssigkeit in viskoser Strömung zu einem sphärischen Tropfen. I. Der stationäre Zustand 500

V. MAGEARU, E. DIACU, C. LUCA

Elektrochemischer Fühler für die Bestimmung des Kohlenstoffdioxids 506

M. CIUGUDEANU, M. COTIGĂ

Bewertung der chronischen Toxizität des Morpholins 510

G. A. MATEESCU, D. MATEESCU

Die Wirkung der Stibiumzusätze in der Legierung und der Phosphorsäure im Elektrolyt auf die Korrosion des Bleis und auf die Befreiung des Sauerstoffs im elektrochemischen System $Pb/PbO_2/H_2O/O_2/H_2SO_4 + H_3PO_4$ 515

A. PAVEL

Schadhaftes Zurückhalten des technologischen Nitrogens in den rohrförmigen Bauteilen der petrochemischen Öfen 522

KURZBERICHTE

L. LENȚA, T. MENDEL, S. MATEI, M. SCLIFOS

Anwendung der Katalyse durch Interphasenübergang bei der Herstellung einiger Ethylphenoxyacetate 525

M. GLICAN, M. ABRUDEAN, A. BÂLDEA, D. AXENTE

Katalytischer Reaktor für die Rekombination des Kohlenstoffoxyds mit dem Sauerstoff aus einem Laser mit grosser Wiederholungsfrequenz der Impulse 526

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

Titelbild: Die Fabrik für Arzneimittel „Terapia" — Cluj Napoca

SOMMAIRE

A. CĂLUȘARU

Expression mathématique nonnumérique de la structure et des réactions chimiques. IV. Matrices pour paires de mécanismes typiques aux centres de réaction à trois atomes 461

V. V. JINESCU

Principe de la conservation et de la transformation de l'énergie en formulation causale 469

E. POPA, O. MAIOR, E. GUȚĂ

Condensation crotonique du 2-formylphénoxatine à dérivés substitués de l'acétophénone 475

C. IDIȚOIU

Interaction des groupes sulfoniques liés pas polymères et composés oxygénés. IV. Influence de quelques caractéristiques des catalyseurs dans l'hétérolyse de l'hydropéroxyde de cumène 480

N. BÎLBĂ, KIM GEN WEN, D. BÎLBĂ, N. NAUM, V. ABABI

Adsorption des isomères xylèniques sur zéolithes de type X, modifiés à ions K^+ et Ba^{2+} 484

R. VÎLCU, I. GĂINAR, G. ANIȚESCU

Le deuxième coefficient viriel d'interaction pour mélanges binaires de gaz 489

G. SAMOILĂ, M. DAMIAN

Complexe ternaire tétrathiocyanato-N-zingué(II)de bis-(pentaméthylpararozaniline) 492

E. VERESS, E. HOPÎRTEAN, C. SAVICI, A. BOKOR

Verres électrodiques de *p*H. I. Elaboration et caractérisation physique de quelques verres lithiques 495

O. FLOAREA, M. MIHAI

Transfert de masse d'un liquide en écoulement visqueux à une goutte sphérique. I. Régime stationnaire 500

V. MAGEARU, E. DIACU, C. LUCA

Sensor électrochimique pour détermination du bioxyde de carbon 506

M. CIUGUDEANU, M. COTIGĂ

Evaluation de la toxicité chronique de la morpholine 510

G. A. MATEESCU, D. MATEESCU

Effet des additifs d'antimoine en alliage et de l'acide phosphorique en électrolyte sur la corrosion du plomb et du dégagement de l'oxygène en système électrochimique $Pb/PbO_2/H_2O/O_2/H_2SO_4 + H_3PO_4$ 515

A. PAVEL

Action distructive de l'azote technologique dans les composants tubulaires des fours pétrochimiques 522

BRÈVES COMMUNICATIONS

L. LENȚA, T. MENDEL, S. MATEI, M. SCLIFOS

Utilisation de la catalyse par transfert des interfases à l'obtention de quelques phénoxyacétats d'éthyle 525

M. GLIGAN, M. ABRUDEAN, A. BÂLDEA, D. AXENTE

Réacteur catalytique pour recombinaison de l'oxyde de carbon à l'oxygène d'un laser à grande fréquence de répétition des impulsions 526

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România

Couverture: Entreprise de Médicaments „Terapia" — Cluj-Napoca

cronică

„Chimia analitică şi controlul de calitate"

Tg. Mureş, 14 — 15 mai 1987

Cea de-a 7-a Consfătuire „Chimia analitică şi controlul de calitate", organizată de Consiliul Judeţean al Sindicatelor Mureş şi Comisia de chimie analitică din cadrul Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor, cu sprijinul Comitetului Judeţean de Partid şi al Centralei Industriale de Îngrăşăminte Chimice Tg-Mureş, a întrunit toate sufragiile pentru un adevărat simpozion, reunind specialişti din toate domeniile chimiei analitice: cercetare, producţie, învăţământ superior, protecţia mediului înconjurător etc.

Cele 120 lucrări ştiinţifice înscrise în programul simpozionului au evidenţiat potenţialul ştiinţific al specialiştilor din domeniul chimiei analitice şi controlului de calitate.

În cadrul simpozionului au fost prezentate cinci conferinţe plenare: „Importanţa chimiei analitice în cercetarea şi producţia de medicamente" de dr. chim. Viorica Tamaş, ICCF-Bucureşti; „Utilizarea reacţiilor catalitice în scopuri analitice" de prof. dr. T. Goina, I.M.F. — Tg. Mureş; „Aspecte actuale ale cromatografiei pe strat subţire" de conf. dr. S. Gocan, Universitatea, Cluj-Napoca; „Analiza structurală a compuşilor organici" de conf. dr. M. Gheorghiu, Institutul Politehnic, Bucureşti; „Dezagregarea sub presiune", dr. chim. C. Manoliu — ICITPR, Ploieşti şi dr. chim. P. Gh. Zugrăvescu, Ministerul Industriei Petrochimice, Bucureşti.

Conferinţele, de o înaltă ţinută ştiinţifică au abordat diverse aspecte ale chimiei analitice: determinări de structură a compuşilor organici, caracterizări ale unor mecanisme de reacţie pe baza tehnicilor structurale de analiză, aspecte legate de prelucrarea probelor pentru analiză şi continuînd cu prelucrarea celor mai larg utilizate metode de separare, analiză şi control de calitate: spectrometrie, metode electrometrice de analiză, cromatografie, termogravimetrie etc.

Lucrările simpozionului s-au desfăşurat la Combinatul de Îngrăşăminte Chimice „Azo-Mureş", în cadrul a trei secţii:

1. Metode electrometrice şi alte metode de analiză.
2. Metode spectrometrice de analiză.
3. Metode de separare.

În cadrul primei secţii, un loc de seamă a fost ocupat de lucrările referitoare la cercetările întreprinse de către cercetători, cadre didactice şi specialişti din industrie în vederea obţinerii de noi sticle electrodice cu caracteristici superioare sau de noi senzori electrochimici cu largă aplicabilitate practică (colectiv E. Hopîrtean, Institutul de Chimie, Cluj-Napoca).

Senzorii electrochimici cu membrană continuă să-şi găsească noi aplicaţii în controlul analitic al medicamentelor.

Din lucrarea prezentată de Mariana S. Ionescu (ICCF) au reieşit posibilităţile de utilizare a unor senzori cu membrană (comerciali şi/sau realizaţi în laborator) pentru determinarea principiilor active dintr-un nou produs farmaceutic. Metoda elaborată a fost comparată cu o metodă densitometrică de determinare a aceloraşi principii active.

Studiile termogravimetrice pentru caracterizarea unor complecşi ai Pd (II) cu unii liganzi organici (D.Todor) sau ale 2,5-dihidroxibenzensulfonatului de calciu (R. Căproiu) sînt doar două exemple de utilizare a acestei tehnici în caracterizarea unor compuşi de interes.

Un traductor de oxigen a fost utilizat cu bune rezultate la determinarea consumului biochimic de oxigen (CBO_5) ale apelor naturale sau reziduale (L. Kekedy).

Din grupul lucrărilor prezentate în secţia a II-a, pot fi menţionate cîteva, şi anume: „Analiza pămînturilor rare prin spectrometrie de emisie în plasmă cu sursă de curent continuu" (Pompilia Dumitrescu), „Influenţa regimului termic al rezervorului atomic asupra preciziei determinărilor în spectroscopia de absorbţie atomică cu vaporizare electrotermică" (Livia Brăzdeş şi J. Fazekaş), „Determinarea spectrometrică a fumaratului de bancyclan, utilizînd ca agent de cuplare galbenul de metanil" (H. Scurei), „Observaţii analitice asupra unor compuşi ai colagenului cu Ag şi Fe" (F. Gîtlan), „Analiza semicantitativă a suprafeţelor solide prin spectrometrie de electroni" (colectiv IRNE-Piteşti).

În cadrul acestei secţiuni, colective ale Institutului de Chimie, Cluj-Napoca au prezentat ultimele realizări în domeniul aparaturii şi tehnicii de laborator (ex: avertizoare de gaze toxice, spectrometrul de flacără FF-4DC, spectrometrul SFV—05M, refractometru electronic de proces, monocromator cu reţea plană de difracţie).

În cadrul secţiei „Metode de separare" a reţinut atenţia lucrarea implicînd tehnica gaz-cromatografică cuplată cu cromatografia de lichide de înaltă performanţă şi densitometria pentru determinarea unui produs cu acţiune psihotropă şi a intermediarilor din sinteza acestuia (Cătălina Sîrbu), sau lucrări ca „Separarea cromatografică pe strat subţire a unor cationi din grupele a II-a şi a III-a analitică" (S. Gocan), „Combinarea optimă a două faze mobile în vederea realizării unei separări bidimensionale utilizînd teoria informaţiei" (C.Sîrbu şi C. Măruţoiu), „Studiul compoziţiei pachetelor de aditivi utilizate în uleiurile pentru motoare" (colectiv ICITPR-Ploieşti), „Spectrometria de masă în sprijinul analizelor cromatografice curente" (Rodica Bellu), „Studii analitice pentru caracterizarea şi dozarea unui nou produs cu acţiune energizantă — Foltriaz" (colectiv Sofia Negriţescu), „Separarea unor amine biologic active derivatizate cu fluorescamină prin cromatografie de lichide de înaltă performanţă" (colectiv Institutul Oncologic — Bucureşti) etc.

Comunicările, în majoritatea lor, au fost urmate de discuţii şi comentarii iar completările şi sugestiile făcute autorilor vor servi acestora în aplicarea metodelor respective în controlul analitic de calitate.

Simpozionul de la Tg-Mureş a demonstrat în cele două zile de desfăşurare, potenţialul ridicat al cercetării analitice din ţara noastră.

NELIA MIHĂILĂ

AURELIAN CĂLUȘARU

Expresia matematică nenumerică a structurii și reacțiilor chimice

IV. Matrici pentru perechi de mecanisme tipice în centri de reacție cu trei atomi

C.Z.: 541.124

În centri formați din trei atomi, s-au stabilit zece posibilități de asociere a matricilor de reacție ale perechilor tipice elementare care se produc în centrii biatomici. Fiecare pereche tipică se compune dintr-un proces de disociere și unul de asociere, sau reciproc, prin care se caracterizează reacțiile redox, radicalice, electrolitice și heterolitice. Procesele exprimate de procesele tipice legate se regăsesc în treptele care constituie mecanismele reacțiilor mai complicate. Din acest motiv matricile de reacție ale proceselor corelate sînt părți constituente ale majorității matricilor de reacție ale cvasitotalității reacțiilor chimice. Pe această bază, se pot întocmi programe de calcul simplificate. În același timp, se stabilește un criteriu riguros cantitativ în studiul modalităților după care poate să decurgă practic orice reacție chimică.

In the reaction centers with three atoms there are ten possibilities to associate the reaction matrixes corresponding to typical elementary pairs in two atom centers. Each typical pair is composed of a dissociation and an association process, or reciprocally, by which redox, radicalic, electrolitic and heterolytic reactions are characterized. The processes expressed by typical correlated pairs are to be found in the stages constituting the mechanisms of other more complex reactions. That is why the reaction matrixes of the correlated processes are constitutive parts of most reaction matrixes of almost all the chemical reactions. On this basis simplified computer programmes can be developped. At the same time, a quantitative criterion is rigorously established for the study of the schemes according to which practically any chemical reaction may occur.

В трехатомных центрах было установлено десять возможностей ассоциации реакционных матриц типичных элементарных пар которые образуются в двухатомных центрах. Каждая типичная пара состоит из одного процесса диссециации и одного процесса ассоциации, или наоборот, которыми характеризуются реакции редокс, радикальные, электролитические и гетеролитические. Выражаемые связанными типичными процессами процессы включены в ступени, составляющие механизмы более сложных реакций. По этой причине, матрицы реакции скоррелированных процессов являются составной частью большинства матриц реакции почти всех химических реакций. На этой основе можно составлять упрощенные вычислительные программы. В то же время устанавливается строго количественный критерий для рассмотрения путей по которым может практически протекать любая химическая реакция.

Reprezentarea formulelor și reacțiilor chimice sub formă de grafuri prezintă avantajul posibilității de convertire a acestora în matrici, entități matematice care pot fi introduse în structura memoriei calculatoarelor [1]. Este posibil, în acest fel, să se rezolve o mare parte a problemelor de chimie, în mod automat, cu ajutorul unor elemente de calcul matricial. În această formă, rezultă, însă, un element nou, și anume operatorul matricial de reacție sau matricea *R*, care în formularea obișnuită a reacțiilor nu apare în mod explicit. Această matrice pune în evidență numărul legăturilor chimice rupte și formate, numărul electronilor care se transferă în reacțiile redox sau radicalice, ca și scoaterea din sau includerea în legături chimice a perechilor de electroni neparticipanți [1, 2]. Avantajul considerabil al matricilor de reacție constă în identificarea neambiguă a mecanismelor după care decurg transformările chimice, în posibilitatea clasificării reacțiilor după criteriul operatorilor matriciali și în sintetizarea oricărui tip de reacție din matricile proceselor elementare tipice [3, 4].

În ceea ce privește formularea matricială a structurilor chimice, s-a arătat că prin acest procedeu este posibil să se rezolve în condiții optime problema documentării în chimie, o problemă deosebit de complicată din cauza setului enorm de date care

Dr. ing. AURELIAN CĂLUȘARU, ICECHIM-București.

trebuie înmagazinate şi prelucrate. Această circumstanţă a făcut din chimie disciplina cea mai raţional documentabilă, atît potenţial, cît şi actual, dintre toate ramurile ştiinţifice [5]. Dar, după cum s-a arătat într-o lucrare anterioară [6], dificultatea care trebuia rezolvată era să se evite algoritmul exponenţial, caracteristic tipului de probleme în care se lucrează cu matrici $n \times n$ izomorfe. Problema introducerii datelor în calculator a fost, însă, rezolvată de G l u c k, printr-un procedeu eficient şi economic [7], iar M o r g a n a găsit un algoritm cu ajutorul căruia se poate recunoaşte în mod univoc dacă o structură a fost înmagazinată în memoria calculatorului [8].

O descriere a principiilor care stau la baza formulării matriciale a transformărilor chimice a fost făcută într-o lucrare anterioară [9]. Au fost studiate, de asemenea, matricile pentru mecanismele elementare tipice în centrii de reacţie cu doi atomi [4].

În lucrare, autorul îşi propune să arate modul sistematic în care pot fi combinate reacţiile tipice elementare pentru realizarea unor reacţii complexe care se produc în centrii de reacţie care cuprind trei atomi.

Tabelul 1

MATRICILE PENTRU MECANISMELE ELEMENTARE TIPICE ÎN CENTRI DE REACŢIE CU DOI ATOMI

Nr.	Procesul chimic	Schema de reacţie	Simbol	Legături −1 +1	Matricea de reacţie
	A. TRANSFORMĂRI MONOELECTRONICE				
	I. *Reacţii redox*				
1	Disocierea oxidativă	$A_i\underline{\}\cdot + A_j^+ \rightarrow A_i^+ + \cdot A_j$ $A_i\underline{\}\cdot + \cdot A_j \rightarrow A_i^+ + \overline{A_j}$	D_0	0 0	$R_1 = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$
2	Asocierea reductivă	$A_i^+ + \cdot\underline{\}A_j \rightarrow A_i + A_j^+$ $A_i^+ + \overline{A_j} \rightarrow A_i + \cdot A_j^+$	A_r	0 0	$R_2 = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$
	II. *Reacţii radicalice*				
3	Disocierea radicalică (homoliză)	$A_i\underline{\}A_j \rightarrow A_i^{\cdot} + \cdot A_j$ $A_i = A_j \rightarrow A_i^{\cdot} - \cdot A_j$	D_R	1 0	$R_3 = \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$
4	Asocierea radicalică	$A_i^{\cdot} + A_j \rightarrow A_i - A_j$ $A_i^{\cdot} - \cdot A_j \rightarrow A_i = A_j$	A_R	0 1	$R_4 = \begin{bmatrix} -1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix}$
	B. TRANSFORMĂRI BIELECTRONICE				
	I. *Reacţii redox*				
5	Disocierea oxidativă	$A_i\underline{\}: + A_j^{2+} \rightarrow A_i^{2+} + : A_j$ $A_i^- + A_j^+ \rightarrow A_i^+ + A_j^-$	$2D_0$	0 0	$R_5 = \begin{bmatrix} -2 & 0 \\ 0 & -2 \end{bmatrix}$
6	Asocierea reductivă	$A_i^{2+} + :\underline{\}A_j \rightarrow A_i : + A_j^{2+}$	$2A_r$	0 0	$R_6 = \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & -2 \end{bmatrix}$
	II. *Reacţii electrolitice*				
7	Disocierea electrofugă	$A_i - \underline{\}A_j \rightarrow \overline{A_i}^- + A_j^+$ $A_i = \underline{\}A_j \rightarrow \overline{A_i}^- - A_j^+$ $A_i \equiv \underline{\}A_j \rightarrow \overline{A_i}^- = A_j^+$	D_E	1 0	$R_7 = \begin{bmatrix} 2 & -1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$
8	Asocierea electrofilă	$\overline{A_i}^- + A_j^+ \rightarrow A_i - A_j$ $\overline{A_i}^- - A_j^+ \rightarrow A_i = A_j$	A_E	0 1	$R_8 = \begin{bmatrix} -2 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$
	III. *Reacţii heterolitice*				
9	Disocierea nucleofugă (heteroliză)	$A_i\underline{\} - A_j \rightarrow A_i^+ + A_j^-$ $A_i\underline{\} = A_j \rightarrow A_i^+ - \overline{A_j}^-$	D_N	1 0	$R_9 = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 2 \end{bmatrix}$
10	Asocierea nucleofilă (heterolitică)	$A_i^+ + A_j^- \rightarrow A_i - A_j$ $A_i^+ - A_j^- \rightarrow A_i = A_j$	A_N	0 1	$R_{10} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & -2 \end{bmatrix}$

I. MATRICILE PROCESELOR CHIMICE ELEMENTARE

În lucrarea [4] s-au stabilit matricile de reacţie ale treptelor elementare tipice din care se poate construi cea mai mare parte a reacţiilor chimice. Atît procesele monoelectronice, cît şi cele bielectronice au fost grupate pe perechi ale proceselor de disociere şi asociere, găsindu-se în total zece matrici 2×2 pentru treptele elementare tipice (tabelul 1).

Pentru procesele monoelectronice s-au găsit două tipuri fundamentale de matrici (R_1 şi R_3), care, prin operaţii de inversare, pot să genereze matricile de reacţie ale proceselor elementare chimice redox şi radicalice.

Pentru procesele bielectronice, matricile de reacţie se pot obţine prin însumarea matricilor care corespund proceselor monoelectronice. Pentru reacţiile redox bielectronice se înmulţesc cu doi aceleaşi matrici din cazul proceselor monoelectronice. Reacţiile ionice au matrici de reacţie care se deduc din însumarea celor două matrice de bază şi a inverselor lor. Dacă se ia, însă, ca matrici de bază una dintre ele, celelalte trei pot fi deduse din matricea fundamentală prin operaţii de inversare şi permutare.

În consecinţă, pentru totalitatea mecanismelor tipice elementare de reacţie există două, eventual trei, matrice de reacţie fundamentale, cu ajutorul cărora, prin operaţii de adunare, multiplicare, inversare şi permutare se pot găsi matricile de reacţie ale tuturor acestor trepte elementare. Mai departe, orice reacţie chimică se poate exprima printr-o însumare a unor procese tipice elementare. Aceste matrici stau la baza oricărui program de calculator care-şi propune să realizeze un procedeu automat pentru rezolvarea problemelor legate de cvasitotalitatea transformărilor chimice.

II. ÎNSUMAREA MATRICILOR PROCESELOR ELEMENTARE

Matricile elementare tipice 2×2 din centrii de reacţie formaţi din doi atomi reprezintă submatrici ale unor ansambluri de ordin mai ridicat, determinat de numărul de atomi ai centrului de reacţie. În acest fel, matricea unei reacţii cu un centru format din mai mult de doi atomi este dată de relaţia [2, 10]:

$$R = \sum_{i<j} r_{ij}\, V^{ij} + \sum_{i<j<k} r_i\, U^{ik} \qquad (1)$$

în care V^{ij} şi U^{ik} constituie mulţimea care formează baza pentru matricile R, iar $n_i = \Sigma\, r_{ij}$. În cazul reacţiilor care au toţi electronii grupaţi în perechi, matricea de reacţie este $U^{ik} + V^{ij}$ şi $2\, U^{ik}$.

O matrice de reacţie se poate descompune, de asemenea, într-o sumă de matrici. Ca exemplu, se ia matricea de izomerizare a acidului cianhidric de la forma nitrilică la cea izonitrilică, exemplificată anterior [9]:

$$\begin{array}{c} \begin{matrix} i & j & k \end{matrix} \\ \begin{bmatrix} 0 & -1 & 1 \\ -1 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & -2 \end{bmatrix} \begin{matrix} i \\ j \\ k \end{matrix} \\ R_{\mathrm{I}} \end{array} = \begin{array}{c} \begin{matrix} i & j & k \end{matrix} \\ \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{matrix} i \\ j \\ k \end{matrix} \\ R_{\mathrm{II}} \end{array} + \begin{array}{c} \begin{matrix} i & j & k \end{matrix} \\ \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & -2 \end{bmatrix} \begin{matrix} i \\ j \\ k \end{matrix} \\ R_{\mathrm{III}} \end{array} \qquad (2)$$

Matricea R_{I}, pentru o reacţie cu centrul format din trei atomi, se compune deci din două procese bielectronice; matricea R_{II} care, considerată pe un centru de reacţie cu doi atomi (i, j), este un proces de disociere nucleofugă (D_N, matricea R_9, tabelul 1) şi matricea R_{III} care, în aceleaşi condiţii, reprezintă un proces de asociere nucleofilă (A_N, matricea R_{10}, tabelul 1). Pentru a exprima pe R_{I} ca o sumă de R_9 şi R_{10}, deci un proces D_NA_N, se foloseşte simbolul sumă în patrat [3]:

$$R_{\mathrm{I}} = R_9 \boxed{+} R_{10} \qquad (3)$$

care arată că, înainte de a fi adunate, R_9 şi R_{10} trebuie transformate în matrici adecvate de acelaşi ordin cu R_{I}, prin introducerea de linii/coloane cu elemente zero, în funcţie de indexarea atomilor centrului de reacţie.

III. MATRICI ÎN CENTRI DE REACŢIE CU TREI ATOMI

Unul dintre procesele cele mai des întîlnite în reacţiile organice este compus din dispariţia unei legături covalente şi formarea aceluiaşi tip de legătură. Într-o lucrare anterioară [4] s-a arătat că atît formarea cît şi disocierea unei legături covalente sînt transformări bielectronice care se produc pe un centru de reacţie format din doi atomi. Acest proces poate fi înţeles ca o combinaţie a treptelor individuale descrise în tabelul 1. Din cauza constrîngerii impuse de producerea posibilă a unei reacţii chimice, însă nu orice astfel de combinaţie întîmplătoare corespunde unei căi reale a mecanismului de reacţie. Este important să se sublinieze că o secvenţă de două trepte monoelectronice şi bielectronice implică un centru de reacţie format din trei atomi. În acest caz, operatorul de reacţie este descris de o matrice 3×3.

În cele ce urmează se studiază asocierile posibile ale proceselor elementare.

1. Substituţia electrofilă S_E

În mecanismul substituţiei electrofile se includ două scheme: disocierea electrofugă (D_E) şi asocierea electrofilă (A_E) cu matricile de reacţie R_7 şi R_8 (tabelul 1). Există două posibilităţi de a combina aceste procese: (i) prin secvenţa D_EA_E, numită substituţie electrofilă monomoleculară ($S_{\mathrm{E}}1$), şi (ii) prin secvenţa $A_{\mathrm{E}}D_{\mathrm{E}}$, substituţia electrofilă bimoleculară (S_E2).

a. *Substituţia electrofilă monomoleculară,* $S_E1 = D_EA_E$

Într-o reacţie de substituţie electrofilă, prima treaptă este scindarea unei legături covalente printr-un proces de disociere electrofugă (D_E, schemele 7, tabelul 1), iar a doua treaptă este formarea unei legături covalente prin asociere electrofilă (A_E, schemele 8, tabelul 1) Schema generală este următoarea:

$$A_i - \}\, A_j + A_k^+ \xrightarrow{D_E} \overline{A_i} + A_j^+ + A_k^+ \xrightarrow{A_E} A_i - A_k + A_j^+ \qquad (4)$$

În cazul unor compuşi organometalici, substituţia atomului metalic urmează această secvenţă:

$$\overset{i}{\mathrm{H_3C}} - \}\, \overset{j}{\mathrm{Li}} \longrightarrow \mathrm{Li^+} + \mathrm{H_3\overset{i}{\overline{C}}^-} + \mathrm{Cd^{2+}} \longrightarrow \mathrm{H_3\overset{i}{C} - \overset{k}{Cd}^+} \qquad (5)$$

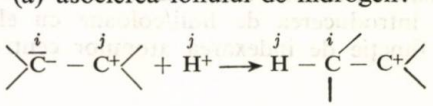
O reacție de substituție electrofilă, care include atît treapta de disociere, cît și pe aceea de asociere electrofilă, se poate reprezenta, de asemenea, ca un proces chimic continuu în trepte, cum se întîmplă, de exemplu, în cazul polimerizării catalizate de acizi:

(*i*) prima treaptă:

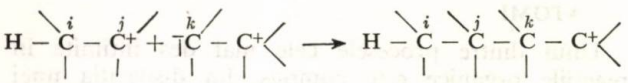
(6)

(*ii*) a doua treaptă

(*a*) asocierea ionului de hidrogen:



(*b*) polimerizarea:



etc.

În reacția (5), scindarea legăturii $\overset{i}{C}-\overset{j}{Li}$ este descrisă de matricea R_7 (tabelul 1), iar formarea ulterioară a legăturii $\overset{i}{C}-\overset{j}{C}d^+$ de matricea R_8. Matricea de reacție pentru schemele (4), (5) și (6) este, deci, suma matricilor R_7 și R_8 repartizate acum pe centrul de reacție format din trei atomi *i*, *j*, *k*. Matricea R_7 se aplică la indicii *i*, *j* și deci are linia/coloană *k* formată din elemente nule; matricea R_8 se aplică la indicii *i*, *k* și deci linia/coloană *j* este acum formată, de asemenea, din elemente nule. Conform relației (3), matricea de reacție este:

$$R_{11} = R_7 + R_8 =$$

$$= \begin{matrix} & i & j & k \\ i & 2 & -1 & 0 \\ j & -1 & 0 & 0 \\ k & 0 & 0 & 0 \end{matrix} + \begin{matrix} & i & j & k \\ i & -2 & 0 & 1 \\ j & 0 & 0 & 0 \\ k & 1 & 0 & 0 \end{matrix} = \begin{matrix} & i & j & k \\ i & 0 & -1 & 1 \\ j & -1 & 0 & 0 \\ k & 1 & 0 & 0 \end{matrix}$$

$$D_E \quad + \quad A_E \quad = \quad D_E A_E$$

Această matrice arată, deci, scindarea unei legături, urmată de formarea altei legături chimice. Sub forma sumei de matrici rezultă în plus că procesul decurge cu cîștigarea unei perechi de electroni, apoi cu cedarea lor de către aceeași specie A_i.

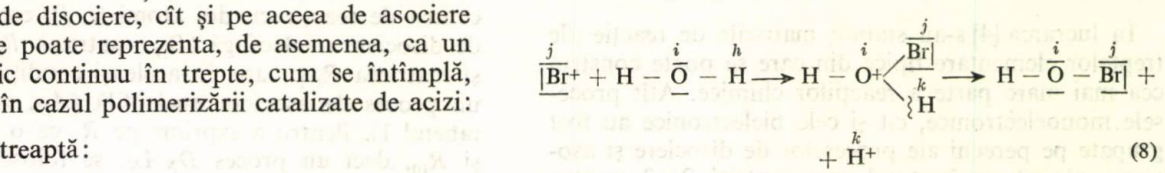
b. *Substituția electrofilă bimoleculară*, $S_E2 = A_E D_E$

Față de mecanismul anterior, acest mecanism reprezintă permutarea succesiunii celor două procese electronice. Este, deci, un proces $A_E D_E$, inițiat de o asociere electrofilă, cu formarea unei legături chimice, urmat de o disociere electrofugă, cu scindarea altei legături. Asocierea electrofilă se poate produce numai dacă o particulă încărcată poate să găsească o sarcină opusă sau o pereche de electroni neocupată la atomul partener.

Schema generală de reacție este:

$$\overline{A}_i - A_k + A_j^+ \xrightarrow{A_E} A_j - A_i^+ - \} A_k \xrightarrow{D_E} \overline{A}_i - A_j + A_k^+ \qquad (7)$$

Ca exemplu practic se dă reacția următoare:



(8)

Ionul $\overline{|Br^+}$ este mai întîi asociat la perechea electronică a atomului de oxigen în molecula de apă și după aceea un atom de hidrogen este eliminat prin scindarea legăturii $\overline{O}-H$.

În acest caz, matricea R_8 (proces A_E) se aplică la indicii *i*, *j*, iar matricea R_7 (proces D_E) la indicii *i*, *k*. Matricea de reacție este, deci:

$$R_{12} = R_8(i,j) + R_7(i,k) =$$

$$\begin{matrix} & i & j & k \\ i & -2 & 1 & 0 \\ j & 1 & 0 & 0 \\ k & 0 & 0 & 0 \end{matrix} + \begin{matrix} & i & j & k \\ i & 2 & 0 & -1 \\ j & 0 & 0 & 0 \\ k & 1 & 0 & 0 \end{matrix} = \begin{matrix} & i & j & k \\ i & 0 & 1 & -1 \\ j & 1 & 0 & 0 \\ k & -1 & 0 & 0 \end{matrix}$$

$$A_E \quad + \quad D_E \quad = \quad A_E D_E$$

Se observă că în schema (4) indecșii *i*, *j*, *k* pot fi permutați în șase moduri și se obțin astfel șase matrici, forme permutate ale matricii R_{11}. Una dintre acestea este matricea R_{12} care corespunde schemei (7). Matricea R_{12} arată că se formează mai întîi o legătură, iar după aceea se scindează o altă legătură (ordinea elementelor matriciale (+1), (−1)). De fapt, specia A_i pierde mai întîi doi electroni pe care-i cîștigă în treapta a doua ($r_{ii} = -2+2 = 0$).

2. Substituția nucleofilă, S_N

Substituția electroflilă s-a realizat cu ajutorul matricilor R_7 (mecanism D_E) și R_8 (mecanism A_N). În mod similar, în substituția nucleofilă, se folosesc matricile R_9 (mecanism D_N) și R_{10} (mecanism A_N), conform notațiilor din tabelul I.

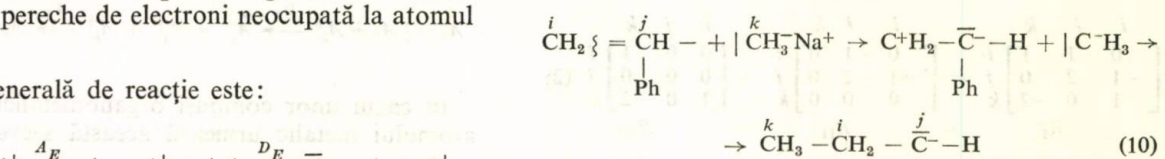
a. *Substituția necleofilă monomoleculară*, $S_N1 = D_N A_N$

Secvența în care prima treaptă este o disociere nucleofugă (D_N), iar a doua o asociere nucleofilă (A_N), corespunde schemei generale următoare:

$$A_i \} - A_j + \overline{A}_k^- \rightarrow A_k - A_i + \overline{A}_j^- \qquad (9)$$

Scindarea legăturii covalente de partea speciei A_i este mecanismul exprimat de matrici R_9. Treapta următoare este asocierea speciei $\overline{A}_k^-$ la A_i^+, formată ca produs intermediar. Acesta este, deci, un mecanism de asociere la o pereche electronică neocupată a fragmentului $\overline{A}_k^-$ [schemele (10), tabelul 1], a cărui matrice este R_{10}.

O reacție care urmează acest mecanism este polimerizarea alchenelor catalizată de baze:



(10)

Formarea monofluormetanului se produce după același mecanism:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!\overset{j}{\rangle}O^+ - \{\overset{i}{C}H_3 + |\overset{k}{\underline{F}}|^- \rightarrow CH_3-\overset{j}{\underline{O}}-CH_3 + \overset{i}{C}H_3-\overset{k}{\underline{F}}| \tag{11}$$

Matricea de reacție, corespunzătoare succesiunii acestor mecanisme, este dată de suma:

$$R_{13} = R_9 \,|\underline{+}|\, R_{10} = \begin{matrix} & i & j & k \\ \end{matrix} \begin{bmatrix} 0 & -1 & 1 \\ -1 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & -2 \end{bmatrix} \begin{matrix} i \\ j \\ k \end{matrix} \qquad (D_N A_N)$$

Prin acest proces este scindată o legătură covalentă și alta similară este formată; o pereche de electroni este cîștigată de specia A_j, iar alta este pierdută de specia A_k.

b. *Substituția nucleofilă bimoleculară*, $S_N2 = A_N D_N$

Dacă se inversează ordinea treptelor precedente, atunci se obține secvența $A_N D_N$. Schema generală pentru acest caz este:

$$\overline{A}_k^- + A_i - A_j \xrightarrow{A_N} A_k - A_i^- \{ - A_j \xrightarrow{D_N} A_i - A_k + \overline{A}_j^- \tag{12}$$

Prima treaptă este un mecanism de asociere nucleofilă prin care o pereche de electroni de la specia $\overline{A}_k^-$ este transferată spre specia A_i; în acest fel se formează un produs intermediar. Stabilizarea acestui compus se produce ulterior, prin eliminarea speciei A_j, după scindarea legăturii covalente cu A_i.

Reacția de solvatare se produce după această schemă. De exemplu, disocierea acidului clorhidric în apă urmează acest mecanism:

$$\overset{i}{H}-\overset{j}{\underline{Cl}}| + H-\overset{k}{\underline{O}}-H \rightarrow H-\overset{k}{O}^+\!\!\begin{matrix} \overset{i}{H} \\ H \end{matrix} + |\overset{j}{\underline{Cl}}|^- \tag{13}$$

Matricea de reacție se obține din suma:

$$R_{14} = R_{10} \,|\underline{+}|\, R_9 = \begin{matrix} & i & j & k \\ \end{matrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 & -1 \\ 1 & -2 & 0 \\ -1 & 0 & 2 \end{bmatrix} \begin{matrix} i \\ j \\ k \end{matrix} \qquad (A_N D_N)$$

Matricea R_{14} arată transferul a două perechi de electroni, formarea unei legături covalente și scindarea altei legături.

3. Substituția radicalică, S_R

Atît în substituția electrofilă, cît și în cea nucleofilă s-au scindat legături covalente de partea unuia dintre atomi; aceste scindări au fost, prin urmare, asimetrice. În mecanismul corespunzător substituției radicalice, legătura covalentă se disociază simetric după mecanismul homolizei legăturii covalente.

a. *Substituția radicalică monomoleculară*, $S_R1 = D_R A_R$

Dacă prima treaptă este disocierea radicalică (D_R), iar a doua recombinarea (A_R) radicalilor formați cu o altă specie radicalică preexistentă, atunci schema generală este:

$$A_i\overset{\{}{-} A_j + \cdot A_k \rightarrow A_i^{\cdot} + \cdot A_j + \cdot A_k \rightarrow A_i - A_k + A_j \tag{14}$$

Ca exemplu practic, se dă reacția:

$$H-\overset{i}{\underline{O}}\{\overset{j}{\underline{H}} + \cdot\overset{i}{\underline{O}}-H \rightarrow H-\overset{i}{\underline{O}}\cdot + \cdot\overset{k}{\underline{O}}-H + \cdot\overset{j}{H} \rightarrow$$

$$\rightarrow H-\overset{i}{\underline{O}}-\overset{k}{\underline{O}}-H + \cdot\overset{j}{H} \tag{15}$$

care este una dintre reacțiile produse în procesul de radioliză a apei.

Întrucît succesiunea treptelor este $D_R A_R$, matricea de reacție este:

$$R_{15} = R_3 \,|\underline{+}|\, R_4 = \begin{matrix} & i & j & k \\ \end{matrix} \begin{bmatrix} 0 & -1 & 1 \\ -1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{matrix} i \\ j \\ k \end{matrix} \qquad (D_R A_R)$$

Elementele acestei matrici arată că o legătură covalentă se scindează, alta se formează, un electron neparticipant este împerechiat în formarea noii legături covalente și un alt electron rămîne neîmperechiat pe specia A_j.

b. *Substituția radicalică bimoleculară*, $S_R2 = A_R D_R$

În acest caz succesiunea treptelor de reacție este combinarea unei specii radicalice cu o moleculă, urmată de eliminarea prin homoliză a altei specii radicalice. Schema generală este:

$$A_k^{\cdot} + A_i - A_j \rightarrow A_k - A_i\overset{\{}{-}A_j \rightarrow A_k - A_i + \cdot A_j \tag{16}$$

Ca exemplu practic se dă formarea hidroxidului de sodiu din apă și sodiu metalic:

$$H-\overset{i}{\underline{O}}-\overset{j}{\underline{H}} + \overset{k}{Na} \rightarrow H-\overset{Na}{\underline{O}}\cdot\overset{\{}{-}H \rightarrow H-\underline{O}-Na + \cdot H \tag{17}$$

Matricea de reacție este dată de suma:

$$R_{16} = R_4 \,|\underline{+}|\, R_3 = \begin{matrix} & i & j & k \\ \end{matrix} \begin{bmatrix} 0 & -1 & 1 \\ -1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{matrix} i \\ j \\ k \end{matrix} \qquad (A_R D_R)$$

Elementele matricii R_{16} arată același proces, ca în cazul matricii R_{15}, dar în secvență inversă.

4. Transferul monoelectronic mediat

Dublul transfer monoelectronic se poate produce prin acțiunea speciilor radicalice în medii care conțin specii ionice. Această grupă de reacții se poate produce în unele procese de radioliză sau într-o serie de reacții electrochimice.

a. *Mecanismul* $1D_0\ 1A_r$

Prima treaptă în acest mecanism este transferul electronului de la o specie radicalică la o particulă cu sarcină pozitivă (D_0); al doilea proces este reducerea (A_r) a cationului nou format de către o altă specie radicalică. Schema generală este:

$$A_j^+ + \cdot\{ A_i + \cdot A_k \rightarrow A_j^{\cdot} + \cdot A_i + A_k^+ \tag{18}$$

În această schemă nu este posibil un transfer direct de la A_k la A_j, dar acest transfer poate fi mediat de specia A_i.

Matricea de reacţie este dată de suma:

$$R_{17} = R_1 \boxed{+} R_2 = \begin{matrix} i & j & k \\ \end{matrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{matrix} i \\ j \\ k \end{matrix} \qquad (1D_0 1A_r)$$

Elementele acestei matrici arată faptul că o specie pierde electronul şi alta îl cîştigă. Specia de legătură A_i rămîne neschimbată la sfîrşitul ciclului de transfer.

b. *Mecanismul* $1A_r1D_r$

Schema generală este în acest caz inversă faţă de (18):

$$A_j \{\cdot + A_i^+ \rightarrow A_j^+ + A_i \{\cdot + \cdot A_k \rightarrow A_i^+ + A_j^+ + : A_k^- \qquad (19)$$

Prima treaptă este aici reducerea ionului $A_i^+(1A_r)$, iar a doua treaptă este transferul electronului de la A_i la A_k, prin urmare oxidarea lui A_i $(1D_0)$. Şi aceasta este o reacţie care se produce în procese electrochimice sau radioliza mediilor lichide.

Matricea de reacţie este dată de suma:

$$R_{18} = R_2 \boxed{+} R_1 = \begin{matrix} i & j & k \\ \end{matrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{matrix} i \\ j \\ k \end{matrix} \qquad (1A_r1D_0)$$

Elementele acestei matrici arată acelaşi lucru ca în cazul matricii R_{17}, dar în secvenţă inversă.

5. Transferul bielectronic mediat

Acest caz este similar cu cel precedent, deosebirea constînd în faptul, că, aici, se transferă doi electroni, şi nu unul. Din acest motiv, în acest proces nu mai intervin specii radicalice, deoarece se transferă o pereche electronică la speciile cationice cu dublă sarcină pozitivă.

a. *Mecanismul* $2D_02A_r$

Pentru succesiunea $2D_02A_r$ a treptelor de reacţie schema generală este:

$$A_i \{: + A_k^{2+} \rightarrow A_k : + A_i^{2+} + : \{ A_j \rightarrow A_j^{2+} + : A_i + : A_k \qquad (20)$$

Nu se scindează şi nu se formează în acest caz nici o legătură covalentă.

Matricea de reacţie se obţine prin combinarea proceselor elementare următoare:

$$R_{19} = R_5 \boxed{+} R_6 = \begin{matrix} i & j & k \\ \end{matrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & +2 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{bmatrix} \begin{matrix} i \\ j \\ k \end{matrix} \qquad (2D_02A_r)$$

În consecinţă, doi electroni sînt transferaţi de la o specie la alta, proces mediat de o a treia specie, care în final rămîne neschimbată.

b. *Mecanismul* $2A_r2D_0$

Secvenţa $2A_r2D_0$ este descrisă de schema generală următoare:

$$A_k \{: + A_i^{2+} \rightarrow A_k^{2+} + : \{ A_i + A_j^{2+} \rightarrow A_j^{2+} + : A_j \qquad (21)$$

Matricea de reacţie este acum dată de suma:

$$R_{20} = R_6 \boxed{+} R_5 = \begin{matrix} i & j & k \\ \end{matrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix} \begin{matrix} i \\ j \\ k \end{matrix} \qquad (2A_r2D_0)$$

În acest caz, specia A_i^{2+} este mai întîi redusă, apoi oxidată, mediind transferul a doi electroni, de la A_k: la A_j.

Schemele care sumarizează procesele chimice în centrii de reacţie cu trei atomi sînt prezentate în tabelul 2.

În figura 1 se prezintă o schemă care arată clasificarea perechilor de procese elementare tipice în centrii cu trei atomi.

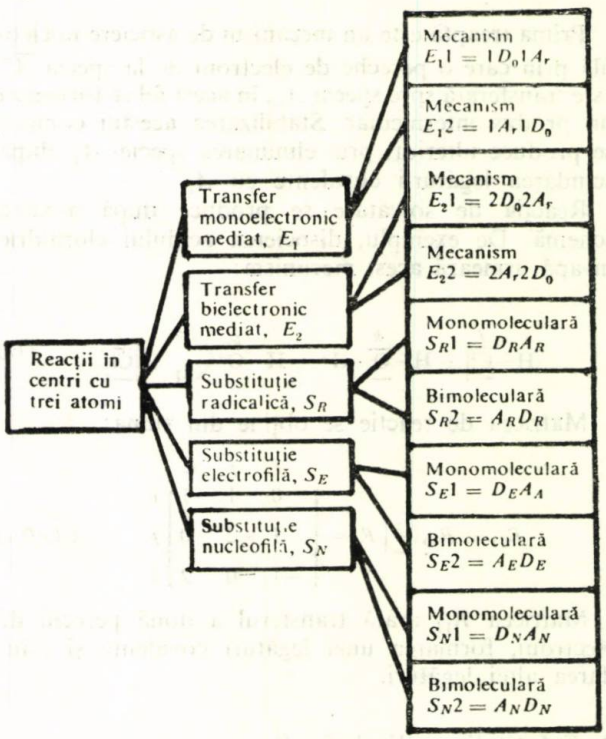


Fig. 1. Mecanismele tipice ale perechilor de trepte elementare corelate în centri de reacţie cu trei atomi. Matricile de reacţie se deduc din însumarea matricilor R_1—R_{10} (tabelul 1), care au însă la bază două matrici fundamentale: R_1 şi R_3 [4].

IV. DISCUŢII

Matricile de reacţie în centrii cu trei atomi se pot deduce cu ajutorul matricilor de reacţie din centrii cu doi atomi [4]. În această categorie de procese, se includ o serie de reacţii, ale căror mecanisme se întîlnesc adesea în chimia organică: substituţia elec-

Tabelul 2

MATRICI ASOCIATE PERECHILOR DE REACȚII ÎN CENTRII CU TREI ATOMI

Nr.	Procesul chimic	Schema de reacție	Simbol	Legături −1 +1	Matricea de reacție
	I. *Substituția electrofilă* (S_E)				
1	Monomoleculară (S_E 1)	$A_i - \{ A_j + A_k^+ \rightarrow$ $\overline{A_i}^- + A_j^+ + A_k^+ \rightarrow$ $\overline{A_i} - A_k + A_j^+$	$D_E A_E$	1 1	$R_{11} = R_7 +$ $+ R_8 = R_7 + R_7$
2	Bimoleculară (S_E 2)	$\overline{A_i} - A_k + A_j^+ \rightarrow$ $A_j - A_i^+ - \{ A_k \rightarrow$ $\overline{A_i} - A_j + A_k^+$	$A_E D_E$	1 1	$R_{12} = R_8 +$ $+ R_7 = \overline{R_7} + R_7$
	II. *Substituția nucleofilă* (S_N)				
3	Monomoleculară (S_N1)	$A_i \underline{\{} - A_j + \overline{A_k}^- \rightarrow$ $A_k - A_i + \overline{A_j}^-$	$D_N A_N$	1 1	$R_{13} = R_9 +$ $+ R_{10} = pR_7 + p\overline{R_7}$
4	Bimoleculară (S_N2)	$\overline{A_k}^- + A_i - A_j \rightarrow$ $A_k - A_i \overline{\{} - A_j \rightarrow$ $A_i - A_k + \overline{A_j}^-$	$A_N D_N$	1 1	$R_{14} = R_{10} +$ $+ R_9 = p\overline{R_7} + pR_7$
	III. *Substituția radicalică* (S_R)				
5	Monomoleculară (S_R 1)	$A_i \underline{\{} A_j + {}^{\cdot}A_k \rightarrow$ $A_i^{\cdot} + {}^{\cdot}A_j + {}^{\cdot}A_k \rightarrow$ $A_i - A_k + A_j$	$D_R A_R$	1 1	$R_{15} = R_3 +$ $+ R_4 = R_3 + \overline{R_3}$
6	Bimoleculară (S_R 2)	$A_k^{\cdot} + A_i - A_j \rightarrow$ $A_k - A_i \underline{\{} A_j \rightarrow$ $A_k - A_i + {}^{\cdot}A_j$	$A_R D_R$	1 1	$R_{16} = R_4 +$ $+ R_3 = \overline{R_3} + R_4$
	IV. *Transferul monoelectronic mediat*				
7	Mecanismul $1D_0 1A_r$	$A_j^+ + {}^{\cdot}A_i + {}^{\cdot}A_k \rightarrow$ $A_j^{\cdot} + {}^{\cdot}A_i + A_k^+$	$1D_0 1A_r$	0 0	$R_{17} = R_1 +$ $+ R_2 = R_1 + \overline{R_1}$
8	Mecanismul $1A_r 1D_0$	$A_j + A_i^+ \rightarrow$ $A_i^+ + A_i{}^{\cdot} + {}^{\cdot}A_k \rightarrow$ $A_i^+ + A_j^+ + : A_k^-$	$1A_r 1D_0$	0 0	$R_{18} = R_2 +$ $+ R_1 = \overline{R_1} + R_1$
	V. *Transferul bielectronic mediat*				
9	Mecanismul $2D_0 2A_r$	$A_i : + A_k^{2+} \rightarrow$ $A_k : + A_i^{2+} + : A_j \rightarrow$ $A_i : + A_j^{2+}$	$2D_0 2A_r$	0 0	$R_{19} = R_5 +$ $+ R_6 = 2R_1 + 2\overline{R_1}$
10	Mecanismul $2A_r 2D_0$	$A_k : + A_i^{2+} \rightarrow$ $A_k^{2+} + : A_i + A_j^{2+} \rightarrow$ $A_i^{2+} + : A_j$	$2A_r 2D_0$	0 0	$R_{20} = R_6 +$ $+ R_5 = 2\overline{R_1} + 2R_1$

trofilă (mecanismul S_E) şi substituţia nucleofilă (mecanismul S_N). Tot în această categorie intră unele tipuri de reacţii care au loc, în special, în procesele radiolitice şi electrochimice: substituţia radicalică (mecanismul S_R) şi transferul electric mediat mono- şi bielectronic.

Procesele care se cumulează în cadrul unuia dintre mecanismele menţionate sînt formate întotdeauna din perechile corelate ale proceselor care au loc în centrii de reacţie cu doi atomi. Astfel, un proces de disociere electrofugă (D_E) este urmat în mod obligatoriu de un proces pereche de asociere electrofilă (A_E) constituind un proces D_EA_E. Tot aşa se întîmplă în cazul reacţiilor de substituţie nucleofilă, unde, dacă se produce un proces de disociere nucleofugă (D_N), procesul următor este de asociere nucleofilă (A_N), realizîndu-se în final secvenţa D_NA_N. Întrucît procesele de disociere au loc în cadrul moleculei considerate, iniţierea reacţiei nu depinde de prezenţa altor specii moleculare din sistem, şi de aceea se numesc monomoleculare. În cazul secvenţei inverse A_ED_E, respectiv A_ND_N, reacţiile sînt iniţiate de interacţiunea a două specii moleculare diferite, şi din acest motiv au fost numite bimoleculare. Această succesiune obligatorie, formată din perechi corelate, stă la baza denumirii de *procese bielectronice legate* pentru reacţiile care au loc în centrii de reacţie cu trei atomi.

Este interesant să se menţioneze că interpretarea bazată pe operatorul matricial de reacţie fundamentează în mod explicit şi riguros o clasificare adoptată mai înainte de găsirea acestor elemente cantitative de ordonare.

V. CONCLUZII

În centrii cu trei atomi se produc reacţii care corespund la două procese elementare, mono- şi bielectronice corelate. Aceste procese sînt reprezentate de combinări ale mecanismelor tipice elementare din centrii de reacţie cu doi atomi.

Întrucît există cinci perechi de procese tipice elementare, se dispune de cinci posibilităţi de asociere, care împreună cu formele lor permutate, conduc la zece variante de combinare.

Fiecare pereche este constituită dintr-o treaptă de disociere (D) şi asociere (A), sau reciproc. La aceste simboluri se ataşează indicii o şi r pentru reacţiile redox, R — pentru reacţiile radicalice, E — pentru reacţiile electrolitice şi N — pentru reacţiile heterolitice. În acest fel se pot stabili simbolurile pentru perechile de reacţii în centrii cu trei atomi sub forma $1D_01A_r$, $2D_02A_r$, D_EA_E, D_RA_R şi D_NA_N.

Întrucît aceste perechi se regăsesc în mod constant ca trepte constituente în mecanismele de reacţie mai complicate, folosirea matricilor de reacţie care le corespund poate simplifica programele de calcul într-un sistem expert pe calculator, care este destinat să rezolve probleme de sinteză şi simulare a oricărei reacţii chimice efective şi potenţiale.

Prin folosirea acestor perechi se stabileşte totodată o bază riguroasă cantitativă în clasificarea şi studiul cvasitotalităţii reacţiilor chimice.

Bibliografie

1. BALABAN, A. T. (editor), „Chemical Application on Graph Theory", Academic Press, London, 1976.
2. UGI, I., BAUER, J., BRANDT, J., FRIEDRICH, J., GASTEIGER, J., JOCHUM, C. şi SCHUBERT, W., Angew. Chem., **91**, 1979, p. 99; idem, ibid. (Int. Engl. Ed.), **18**, 1979, p. 111.
3. KRATOCHVIL, M., KOČA, J. şi KVASNIČKA, V., Chemicke Listy, **78**, 1984, p. 1.
4. CĂLUŞARU, A., Rev. Chim. (Bucureşti), **38**, 1987, p. 273
5. BALABAN, A. T., J. Chem. Inf. Comput. Sci., **25**, 1985, p. 334.
6. CĂLUŞARU, A. şi VOLANSCHI, C., Rev. Chim. (Bucureşti), **35**, 1984, p. 307; idem, Intern. Chem. Eng., **26**, 1986, p. 428.
7. GLUCK, D. F., J. Chem. Doc., **5**, 1965, p. 43.
8. MORGAN, H. L., J. Chem. Doc., **5**, 1965, p. 107.
9. CĂLUŞARU, A. şi VOLANSCHI, C., Rev. Chim. (Bucureşti), **35**, 1984, p. 598; idem, Intern. Chem. Eng., **26**, 1986, p. 441.
10. KRATOCHVIL, M., Chemicke Listy, **75**, 1985, p. 673.

Intrat în redacţie: 14.III.1987

brevete

PROCEDEU PENTRU DESHIDRATAREA CLORURII DE ETIL

Brevet R.S.R. nr. 90455

Invenţia se referă la un procedeu de dehidratare avansată a clorurii de etil.

Conform procedeului descris clorura de etil se supune unei distilări simple, obţinîndu-se din blaz clorura de etil cu un conţinut în apă sub 25 ppm. Apa se elimină ca produs de vîrf împreună cu o parte din clorura de etil.

Procedeul conform invenţiei are avantajul că reduce consumurile energetice şi nu apar deşeuri în proces.

Dosar nr. 117766 Int. Cl.[4]: CO7Cl9/02
Data înregistrării: 27.02.1985 Titular: Combinatul Chimic
Data publicării 30.10.1986 Rîmnicu-Vîlcea

VALERIU V. JINESCU

Principiul conservării şi transformării energiei, în formulare cauzală

C.Z. 536.7

Pe baza constatării că în natură cantitatea de energie se conservă, dar formele sau tipurile de energie se transformă continuu, fie cantitativ şi calitativ, fie numai calitativ, se enunţă — în formulare cauzală — principiul conservării şi transformării energiei. Sub această formă, principiul conţine şi sensul evoluţiei proceselor şi fenomenelor, ceea ce se pare că permite renunţarea la cel de-al doilea principiu al termodinamicii şi, deci, şi la conceptul de entropie.

Starting from the fact that in nature the energy is conserved, the types of energy being subjected to a continuous either quantitative and qualitative or only qualitative modification, a causal formulation of the conservation and modification energy principle is presented. Thus, the stated principle contains the evolution of the processes and of the phenomena, renouncing to the second law of thermodynamics and therefore to the entropy concept.

На основе того факта, что в природе количество энергии сохраняется, но виды или типы энергии непрерывно превращаются, либо количественно и качественно, либо только качественно, дается определение — в каузальной формулировке — принципа сохранения и превращения энергии. В таком виде принцип включает и направление протекания процессов и явлений, что, казалось бы, позволяет отказаться от второго принципа термодинамики а, значит, и от понятия энтропии.

În 1850, Clausius a ajuns la concluzia că enunţul lui Carnot din 1824 („oriunde există o diferenţă de temperatură este posibilă producerea de lucru mecanic") reprezintă un principiu, cunoscut astăzi ca principiul al doilea al termodinamicii. De-a lungul timpului, pentru acest principiu au fost formulate mai multe enunţuri [1].

Cel de-al doilea principiu al termodinamicii introduce conceptul de entropie, mărime de stare care, aşa cum se afirmă în prezent, arată sensul evoluţiei unui proces termodinamic oarecare.

În continuare, se arată că, prin introducerea noţiunilor de *energie-efect reversibilă* şi *energie-efect nereversibilă* în primul principiu al termodinamicii, reformulat în formulare cauzală, se rezolvă şi problema sensului evoluţiei fenomenelor, atribuit pînă acum entropiei.

I. Principiul conservării şi transformării energiei

1. *Transformarea calitativă şi cantitativă a formelor de energie*

Principiul conservării şi transformării energiei se enunţă în cele ce urmează, pe baza corelaţiei dintre cauză şi efect.

Conf. dr. ing. VALERIU V. JENESCU, Institutul Politehnic-Bucureşti. Facultatea de Mecanică.

În orice interacţiune, energia totală se conservă; ceea ce se transformă sînt fie tipurile sau calităţile de energie rezultate, fie rapoartele dintre cantităţile de energie de anumite tipuri (sau calităţi). De exemplu, (fig. 1) în urma unei intracţiuni cu energia E_x, de tipul x (de exemplu, mecanică) rezultă cantităţile de energie E_y de tipul y (de exemplu, termică), cantitatea de energie E_z de tipul z (de exemplu, electrică) şi E'_x de tipul x, astfel că:

$$E_x = E'_x + E_y + E_z$$

În această interacţiune s-a micşorat cantitatea de energie mecanică ($E'_x < E_x$), dar au apărut şi cantităţile de energie E_y de tipul y şi E_z de tipul z, care nu existau înaintea interacţiunii.

Energia E_x este aici energie *de acţiune* (E_a), iar energiile E'_x, E_y şi E_z sînt *energii-efect* (E_e).

Energia de acţiune reprezintă *cauza transformărilor* energiei şi substanţei sistemului care a fost supus acţiunii; ea cauzează schimbări ale tipului sau naturii energiilor sau substanţelor implicate. În general, energia de acţiune reprezintă energia *capabilă* a produce transformări ale unui sistem material, în condiţii date.

Experienţa arată că materia la momentul $t + \Delta t$ este calitativ diferită de ceea ce era la momentul t; aceasta înseamnă că materia evoluează ireversibil.

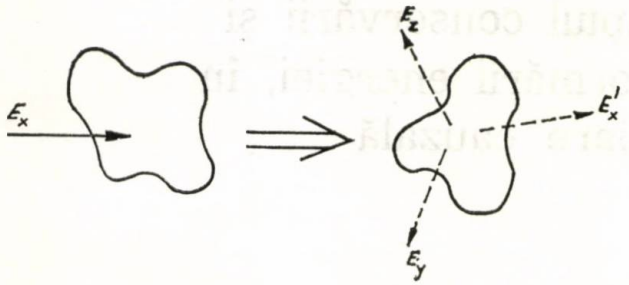


Fig. 1. Acţiunea cu energia E_x, asupra unui corp material, determină energiile-efect E_x, E_y şi E_z.

În consecinţă, efectul unei acţiuni oarecare E_a este cel puţin parţial ireversibil, respectiv:

$$E_a = E_{e,r} + E_{e,ir}, \qquad (1)$$

unde $E_{e,r}$ este energie-efect reversibilă şi $E_{e,ir}$ — energie-efect ireversibilă.

Energiile-efect reversibile, $E_{e,r}$, îşi schimbă semnul la schimbarea sensului parcurgerii timpului în cuprinsul desfăşurării unui fenomen sau proces (fizic, fizico-chimic, biologic, social etc...) anumit. De exemplu, dacă timpul evoluează de la 0 la t, atunci $E_{e,r} > 0$, iar dacă se consideră evoluţia de la t la 0 a timpului, atunci $E_{e,r} < 0$, fără a-şi schimba valoarea.

Energia-efect irevesibilă $E_{e,ir}$ nu depinde de sensul evoluţiei timpului; este întotdeauna pozitivă sau, la limită, zero, $E_{e,ir} \geqslant 0$. Aceasta face ca fenomenul sau procesul considerat să nu mai poată fi parcurs în sens invers decît parţial.

Spre a asigura un mare grad de generalitate atît relaţiei (1), cît şi consideraţiilor care urmează, energiile E_a, E_e etc. se consideră energii specifice şi se măsoară în J/kg.

În orice acţiune reală, o parte din energia-efect este ireversibilă; ea se transformă în căldură. Prin schimbări succesive ale sensului acţiunii, respectiv făcînd ca efectul să devină cauză şi cauza — efect, după un număr $n \to \infty$ de schimbări, $E_{e,r} \to 0$, aşa cum rezultă din schema următoare:

$$E_a = (E_{e,r})_1 + (E_{e,ir})_1$$

$$(E_{e,r})_1 = (E_{e,r})_2 + (E_{e,ir})_2 < E_a$$

$$(E_{e,r})_2 = (E_{e,r})_3 + (E_{e,ir})_3 < (E_{e,r})_1 < E_a$$

$$\frac{(E_{e,r})_{n-1} = (E_{e,r})_n + (E_{e,ir})_n}{E_a = (E_{e,ir})_1 + (E_{e,ir})_2 + \cdots + (E_{e,ir})_n}$$

Întreaga energie iniţială, E_a, de acţiune asupra unui *sistem izolat* se regăseşte, după n schimbări succesive ale sensului acţiunii, sub formă de energie-efect ireversibilă.

Deoarece succesiunea de acţiuni se petrece în sensul crescător al timpului, rezultă că $E_{e,ir}$ introduce „săgeata timpului" în ecuaţia (1), expresie a principiului conservării energiei.

Formularea conform rel. (1) pune în evidenţă faptul că conservarea energiei se produce în procese dinamice (acţiune şi efect).

Din analiza relaţiei (1) rezultă că:

— din punct de vedere calitativ şi cantitativ, *drumul de la cauză la efect este nereversibil;*

— nereversibilitatea trebuie asociată cu evoluţia reală, ireversibilă, a timpului în decursul acţiunii asupra corpurilor materiale, acesta fiind el însuşi consecinţa modificării sau degradării corpurilor.

A f a n a s i e v a [2] a arătat că esenţa principiului II al termodinamicii constă în introducerea unei noi mărimi de stare, *entropia* şi în creşterea acesteia în sistemele izolate. Energia-efect ireversibilă are calităţile entropiei. Prin utilizarea noţiunii de *energie-efect ireversibilă:*

— se obţine o tratare generalizată (energia ireversibilă poate fi nu numai căldura, ci şi o altă formă de energie...);

— s-a introdus o mărime care creşte în procesele ireversibile, respectiv $E_{e,ir} > 0$;

— în procesele reversibile, energia $E_{e,ir}$ este zero;

— energia este o mărime aditivă, deci şi $E_{e,ir}$ este o mărime aditivă. A dovedi cele menţionate — însă pentru entropie — reprezintă esenţa principiului II al termodinamicii în conformitate cu S o m e r f e l d [3].

2. *Entropia şi energia-efect ireversibilă*

Se ştie că în procesele reale, ireversibile, variaţia entropiei este pozitivă, respectiv:

$$\Delta S_{2,1} = \frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} > 0, \qquad (2)$$

unde Q_1 este căldura transferată sistemului de la sursa caldă care are temperatura T_1, iar Q_2 — căldura transferată de la sistem către sursa rece, care are temperatura T_2.

Dacă procesul este reversibil, energia transformată în căldură de frecare, de reacţie etc. este nulă, astfel încît căldura transferată sursei reci, $Q_2 = Q_{2,r}$, îndeplineşte condiţia:

$$\frac{Q_{2,r}}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1}. \qquad (3)$$

În procesele ireversibile:

$$Q_2 = Q_{2,r} + Q_f, \qquad (4)$$

unde Q_f este energia transformată ireversibil în căldură. Din ultimele trei relaţii rezultă:

$$\Delta S_{2,1} = \frac{Q_f}{T_2} > 0, \qquad (5)$$

ceea ce arată că variaţia entropiei este urmarea transformării ireversibile în căldură a unei cantităţi din energia implicată în interacţiune. Rezultă că entropia exprimă, de fapt, transformarea ireversibilă a unei părţi din cantitatea iniţială de energie.

3. *Principiul conservării energiei*

Orice sistem supus unei interacţiuni tinde, în mod natural, spre o stare mai stabilă; aceasta corespunde unui conţinut cît mai mic de energie reversibilă. Prin urmare, în urma unei interacţiuni, sistemul evoluează

în sensul în care o parte din energia implicată în interacţiune se transformă ireversibil în căldură.

Dintre toate transformările posibile este „aleasă" aceea pentru care Q_f este cel mai mare.

Aşa stînd lucrurile, înseamnă că se poate renunţa la entropie şi, deci, şi la principiul al doilea al termodinamicii, deoarece principiul conservării energiei în formulare cauzală indică şi sensul evoluţiei fenomenelor.

Pe baza celor ce preced, *principiul conservării şi transformării energiei*, în formulare cauzală, se exprimă astfel:

În orice interacţiune cantitatea de energie totală se conservă; energiile-efect sînt diferite de energiile de acţiune, fie cantitativ şi calitativ, fie numai cantitativ, o parte din energia-efect fiind întodeauna ireversibilă; sistemul evoluează spontan în sensul în care o parte din energia implicată se transformă ireversibil în căldură (prin frecare, reacţie chimică etc.,), *dintre transformările posibile înfăptuindu-se aceea pentru care energia ireversibilă totală este minimă.*

Se poate, deci, scrie că:

$$\sum_i E_{a,i} = \sum_j (E_{e,r})_j + E_{e,ir}\,, \qquad (6)$$

respectiv suma cantităţilor de energie de acţiune $\sum_i E_{a,i}$ este egală cu suma energiilor-efect $\sum_i (E_{e,r})_j$ care au caracter reversibil (pot fi utilizate ca energii de acţiune, în alte interacţiuni), plus energia-efect ireversibilă, $E_{e,ir}$. Formularea dată este *consecinţa conservării cantităţii totale de energie şi a neconservării (în timp) a formelor sau tipurilor de energie.* Cu alte cuvinte, energia totală se conservă cantitativ, însă calitativ se transformă continuu. Aceasta atestă existenţa, în natură, a unui permanent dezechilibru al formelor de energie. În acest caz, coexistenţa cantitate-calitate este reflectată de dualitatea echilibru-dezechilibru al formelor de energie.

În formulările clasice, primul principiu al termodinamicii se referă la conservarea şi transformarea energiei, iar al doilea arată sensul evoluţiei fenomenelor sau proceselor. Expresia generală (6), exprimare cauzală a evoluţiei proceselor şi fenomenelor, înlocuieşte cele două principii cunoscute ale termodinamicii, prin faptul că conţine simultan conservarea, transformarea şi sensul evoluţiei transformării energiei.

II. Analiza unor procese termodinamice

1. *Procese reversibile*

Dacă acţiunea energetică E_a are ca efect numai o creştere a temperaturii (de exemplu, în cazul unui gaz perfect) de la T_1 la T_2, atunci:

$$E_a = \Delta U_{12}\,, \qquad (1.1)$$

unde $\Delta U_{12} = U_2(T_2) - U_1(T_1)$ este variaţia energiei interne între cele două stări caracterizate de temperaturile T_2 şi, respectiv, T_1.

Dacă acţiunea energetică, E_a, se efectuează asupra unui gaz aflat într-un cilindru cu piston, atunci pot exista următoarele situaţii (fig. 2):

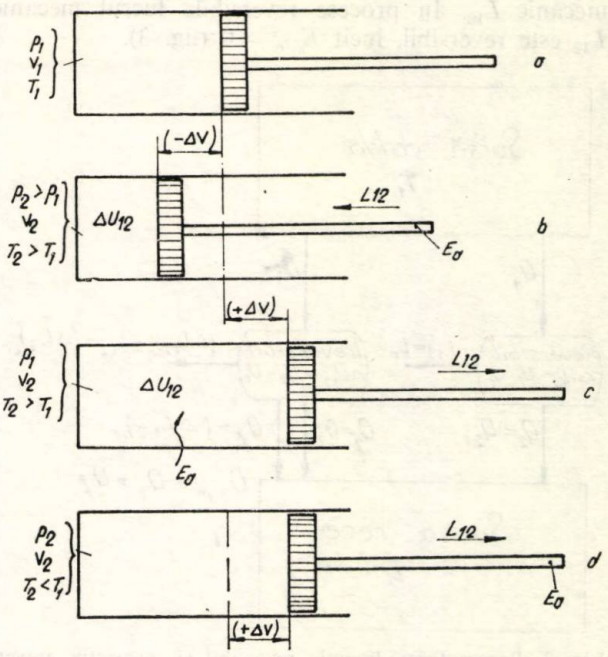


Fig. 2. Procese reversibile într-un sistem cu un perete mobil (cilindru cu un piston).

a. E_a este de natură mecanică; se produc deplasarea pistonului şi comprimarea gazului (fig. 2 *a*, *b*) astfel încît:

$$E_a = \Delta U_{12} + L_{12}\,, \qquad (1.2)$$

unde ΔU_{12} este variaţia energiei interne ca urmare a comprimării gazului (de la p_1 la p_2) şi a creşterii, în consecinţă, a temperaturii acestuia de la T_1 la $T_2 > T_1$, iar $L_{12} > 0$ este lucrul mecanic produs, necesar deplasării pistonului, corespunzător micşorării volumului ocupat de gaz cu ΔV, de la V_1 la $V_2 = V_1 - \Delta V$.

b. $E_a = Q_1$ este de natură termică; se produc deplasarea pistonului şi mărirea volumului cu ΔV, de la V_1 la $V_2 > V_1$ (fig. 2 *a*, *c*) încît:

$$Q_1 = \Delta U_{12} + L_{12} + Q_2\,, \qquad (1.3)$$

sau:

$$Q_1 - Q_2 = \Delta U_{12} + L_{12}\,,$$

unde: ΔU_{12} este mărirea energiei interne datorită unei părţi a energiei de acţiune; L_{12} — lucrul mecanic produs prin mărirea volumului cu ΔV, iar Q_2 — energia termică neconsumată în cursul procesului.

Dacă, în acest caz, se menţine temperatura gazului constantă, $T_2 = T_1$, atunci $\Delta U_{12} = 0$, încît $Q_1 - Q_2 = L_{12}$; întreaga energie de acţiune (termică) disponibilă $(Q_1 - Q_2)$ se transformă în lucru mecanic.

c. E_a este de natură mecanică; se produce deplasarea pistonului astfel încît volumul să crească cu ΔV_1, de la V_1 la V_2 (fig. 2 *a*, *d*). Şi în acest caz, expresia conservării energiei are forma (1. 2), în care, însă, $\Delta U_{12} = U(T_2) - U(T_1) < 0$.

Din examinarea celor ce preced rezultă că expresia primului principiu al termodinamicii (3) este o formă particulară a expresiei generale (6); efectele acţiunii $E_a = Q_1$ sînt variaţia energiei interne ΔU_{12} şi lucrul

mecanic L_{12}. În procese reversibile lucrul mecanic L_{12} este reversibil, încît $E_{e,r} = 0$ (fig. 3).

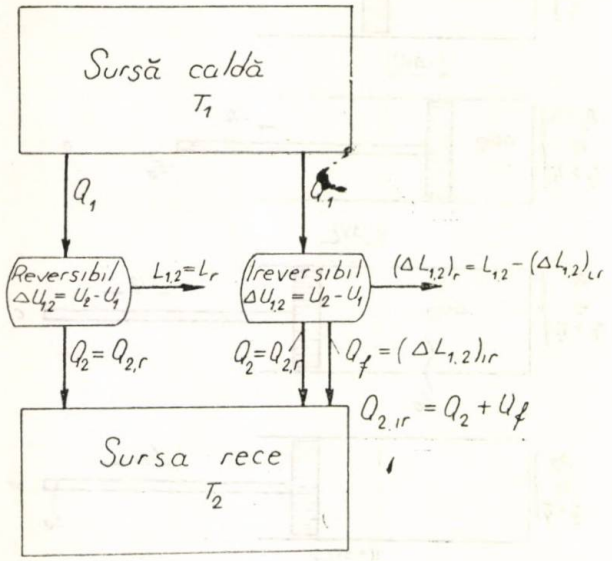


Fig. 3. Proces termodinamic reversibil și, respectiv, ireversibil, care se desfășoară între aceleași surse, caldă și rece.

În procesele ireversibile (în sisteme izolate) $E_{e,r} = \Delta U_{12} + (\Delta L_{12})_r$ iar $E_{e,ir} = (\Delta L_{12})_{ir}$ — lucrul mecanic ireversibil.

$(\Delta L_{12})_r = L_{12} - (\Delta L_{12})_{ir}$ este partea reversibilă a lucrului mecanic. Căldura transferabilă sursei în cazul procesului ireversibil devine $Q_{2,ir} = Q_2 + Q_f$ (fig. 3), ceea ce explică creșterea entropiei conform relației (5).

Relația (6) are, deci, un grad de generalizare mai mare decît relațiile de tipul (1.3).

2. *Procese ireversibile*

a. Se analizează în continuare aplicarea relației (1) sau (6) la un ciclu termodinamic *oarecare* ireversibil (fig. 4). Energia de acțiune este în acest caz energia termică, respectiv $E_a = Q_1$. Energia-efect se compune, așa cum s-a arătat, din: variația $\Delta U = U_2(T_2) - U_1(T_1)$ a energiei interne, lucrul mecanic reversibil, L_r, lucrul mecanic ireversibil, L_{ir}, și energia termică Q_2, neconsumabilă în condițiile date, sau energia cedată sursei reci.

Acțiunea sursei de energie Q_1 se poate manifesta pînă la epuizarea ei relativă; aceasta se întîmplă în momentul în care se atinge nivelul energiei sursei reci, Q_2. Din acest motiv, energia Q_2 a sursei reci se consideră *energia-efect nereversibilă*, în condițiile date.

Pe baza celor menționate mai sus, din relația (1) se obține:

$$Q_1 = (\Delta U + L_r) + (L_{ir} + Q_2), \tag{7}$$

de unde:

$$Q_1 - Q_2 = (\Delta U + L_r) + L_{ir}. \tag{7.1}$$

Rezultă că energia termică posibil a fi „reversibilă" $Q_1 - Q_2$, se regăsește ca efect sub formă de energie reversibilă $(\Delta U + L_r)$ și ireversibilă, L_{ir}.

Pentru o porțiune infinitesimală a ciclului termodinamic,

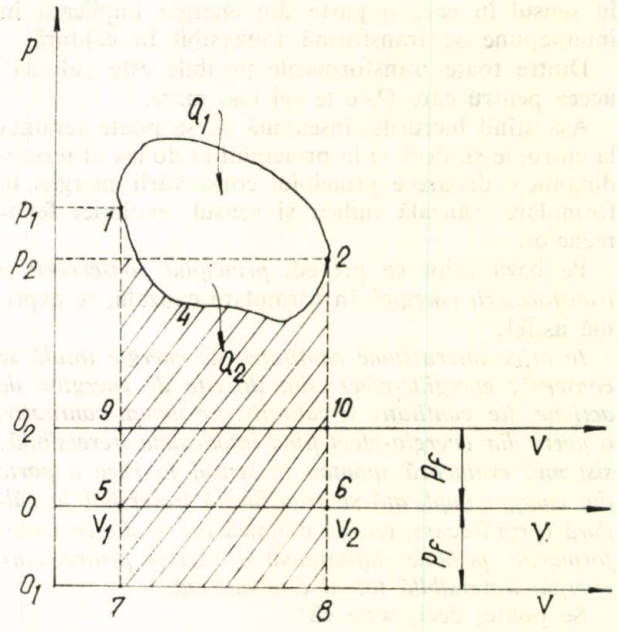


Fig. 4. Diagrama $p-V$, pentru un proces termodinamic ireversibil.

$$\delta Q = dU + \delta L_r + \delta L_{ir}, \tag{8}$$

în care $\delta L_r = p \cdot dV$.

Pentru întregul ciclu, din relația (4) rezultă:

$$\Phi \delta Q = \Phi dU + \Phi dL_r + \Phi \delta L_{ir}. \tag{9}$$

Integrala ciclică de variație a energiei interne (mărime de stare):

$$\Phi dU = 0,$$

iar:

$$\Phi \delta Q = Q_1 - Q_2.$$

Integrala ciclică din lucrul mecanic elementar reversibil $\Phi \delta L_r = \Phi p \cdot dV = L_r$ este egală cu aria suprafeței 142651 (fig. 4). Integrala $\Phi \delta L_{ir} = L_{ir}$ este lucrul mecanic ireversibil corespunzător energiei disipate prin frecare etc. În general, $L_{ir} = Q_f$.

Din relația (9), rezultă, pentru un *ciclu* termodinamic oarecare,

$$Q_1 - Q_2 = L_r + L_{ir}, \tag{10}$$

în care, pentru lucrul mecanic ireversibil, se poate scrie relația (fig. 4):

$$L_{ir} = p_f \cdot (V_2 - V_1), \tag{11}$$

unde p_f este *presiunea fictivă*, definită chiar de relația (11).

Lucrurile se petrec ca și cum abscisa OV se translatează în punctul de ordonată $(-p_f)$. Relația (10) corespunde unui ciclu termodinamic oarecare raportat la sistemul de coordonate pO_1V (fig. 4).

Dacă într-un sistem termodinamic trebuie să se realizeze o transformare $p-V$ astfel încît la ΔV dat, $L_r = \int p \cdot dV$ să aibă o valoare dată, iar Q_2 este cunoscut, din relația (7) se obține energia necesară Q_1 a sursei calde; L_{ir} se aproximează la primul

calcul, urmînd ca apoi valoarea lui Q_1 să fie obținută prin aproximații succesive. În acest caz, diagrama se raportează la sistemul de coordonate pO_1V (fig. 4).

Dacă Q_1 și Q_2 sînt date, atunci la ΔV cunoscut, curba $p-V$ și nivelul presiunii sînt în funcție de valoarea lui L_{ir}. Din relația (7) se calculează L_r pentru o valoare aleasă a lui L_{ir} (de exemplu zero), după care urmează stabilirea, prin iterații succesive, a valorii L_r — adevărate. În acest caz, nivelul curbei $p-V$ se reduce cu valoarea $+ p_f$ corespunzătoare pierderilor ireversibile. Diagrama $p-V$ se raportează, deci la sistemul de axe de coordonate pO_2V (fig. 4).

b. În cazul unui proces de extrudare a materialelor polimerice (fig. 5), prin peretele cilindrului, *2*, se transferă materialului cantitatea de căldură Q, iar prin melc (*1*) — cantitatea de energie mecanică E_m. Melcul transportă materialul între intrare și ieșire și consumă energia corespunzătoare lucrului mecanic de transport, L_{tr}. La ieșirea din filieră, presiunea internă a produsului, p_i , este mai mare decît presiunea

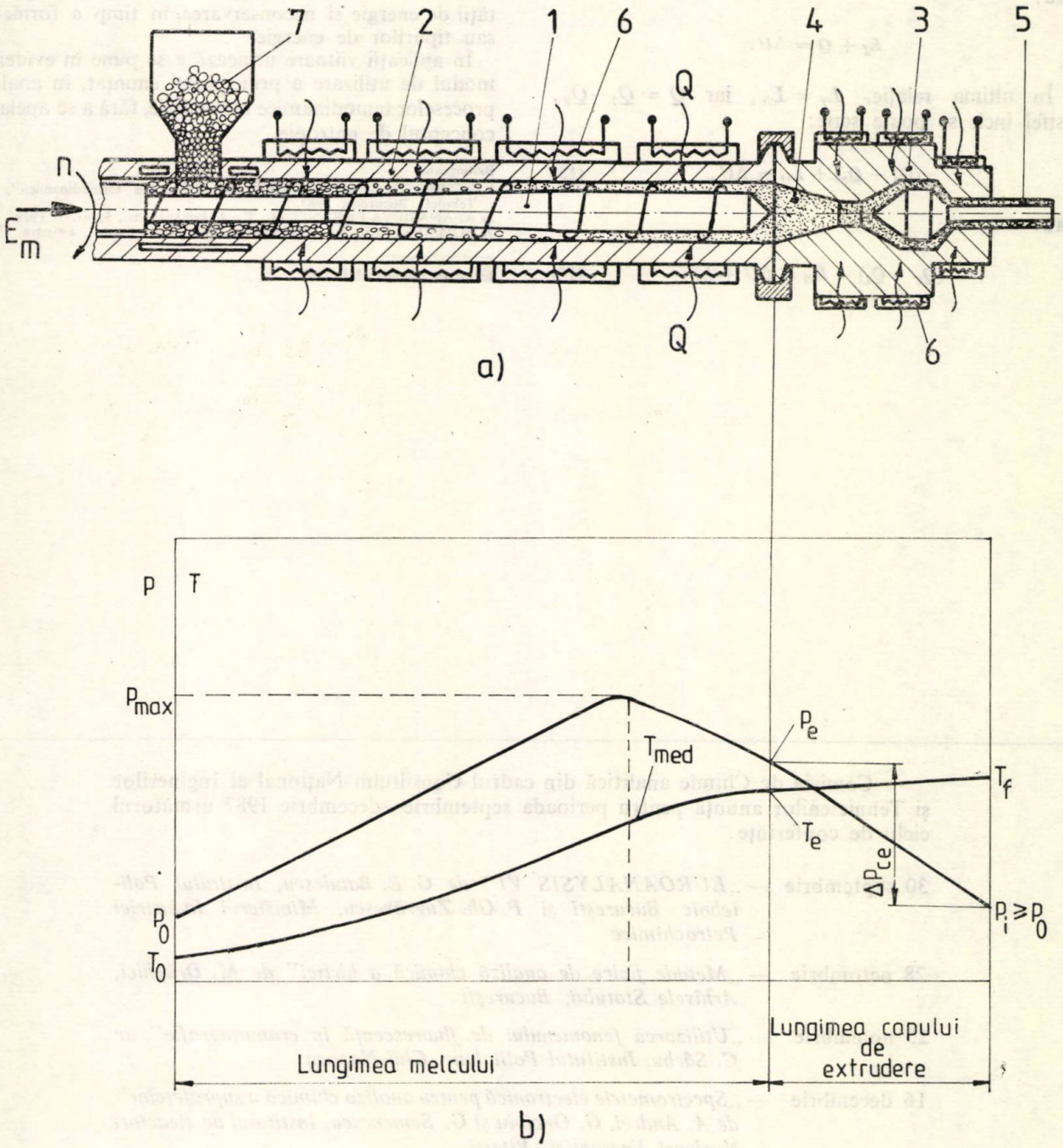


Fig. 5. Secțiune printr-o mașină de extrudare cu melc *(a)*; variația presiunii și a temperaturii *(b)* în lungul traseului străbătut de materialul polimeric prin mașină:

1 — cilindru; *2* — melc; *3* — cap de extrudare; *4* — topitura vîscoelastică; *5* — produs finit; *6* — rezistoare; *7* — buncăr de alimentare cu material granular; p — presiune; T_{med} — temperatura medie a materialului; T_e, T_f — temperatura medie la ieșirea din canalul melcului, respectiv din filieră; $\Delta - p_{ce}$ — căderea de presiune în lungul corpului de extrudare.

mediului ambiant, p_0, încît materialul se destinde de la p_i la p_0, ceea ce corespunde lucrului mecanic de destindere, L_d.

Restul de energie mecanică, şi anume $L_f = E_m - (L_{tr} + L_d)$, reprezentînd lucrul mecanic al forţelor de frecare, se disipează prin frecare internă şi externă sub formă de căldură şi contribuie la variaţia energiei interne. Se poate scrie deci că:

$$E_m + Q = \Delta U + L_{tr} + L_d, \tag{12}$$

sau:

$$L_f + Q = \Delta U.$$

În ultima relaţie, $L_f = L_{ir}$, iar $Q = Q_1 - Q_2$, astfel încît se poate scrie:

$$(Q_1 - Q_2) + L_{ir} = \Delta U, \tag{13}$$

sau:

$$(Q_1 - Q_2) + E_m = \Delta U + L_r \tag{14}$$

III. Concluzii

Enunţarea cauzală a principiului conservării şi transformării energiei a permis introducerea în expresia matematică a acestui principiu şi a sensului evoluţiei proceselor şi fenomenelor analizate.

Ca urmare, principiul astfel enunţat conţine ceea ce în termodinamica clasică este cuprins în primul şi în al doilea principiu al termodinamicii. O astfel de abordare a problemei presupune renunţarea la conceptul de entropie. Principiul întîi al termodinamicii în formulare cauzală (6) a rezultat ca o consecinţă a unui adevăr mai general: conservarea cantităţii de energie şi neconservarea în timp a formelor sau tipurilor de energie.

În aplicaţii viitoare urmează a se pune în evidenţă modul de utilizare a principiului enunţat, în analiza proceselor temodinamice ireversibile, fără a se apela la conceptul de entropie.

Bibliografie

1. PETRESCU, S. şi PETRESCU, V. „Principiile termodinamicii", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1983.
2. AFANASIEVA-EHRENFEST, T., J. Prihlad. Fiz., 5, nr. 3, 1928.
3. SOMMERFELD, A., „Thermodynamic und Statistik", Leipzig, 1962.

Intrat în redacţie: 5.II.1987

Comisia de Chimie analitică din cadrul Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor anunţă pentru perioada septembrie—decembrie 1987 următorul ciclu de conferinţe:

30 septembrie — *„EUROANALYSIS VI" de G. E. Baiulescu, Institutul Politehnic Bucureşti şi P. Gh. Zugrăvescu, Ministerul Industriei Petrochimice*

28 octombrie — *„Metode fizice de analiză chimică a hîrtiei" de M. Drăghici, Arhivele Statului, Bucureşti*

25 noiembrie — *„Utilizarea fenomenului de fluorescenţă în cromatografie" de C. Sârbu, Institutul Politehnic, Cluj-Napoca*

16 decembrie — *„Spectrometrie electronică pentru analiza chimică a suprafeţelor" de A. Andrei, G. Oncioiu şi G. Semenescu, Institutul de Reactori Nucleari Energetici, Piteşti.*

Conferinţele se vor prezenta în sala CNIT din Calea Victoriei Nr. 118, et. 1 la ora 14.

ELENA POPA
OVIDIU MAIOR
ELENA GUȚĂ

Condensarea crotonică a 2-formilfenoxatiinei cu derivați substituiți ai acetofenonei

C.Z.: 66.095.3 :547.572.1

Au fost sintetizate cîteva noi arilvinilcetone (calcone) prin reacția de condensare a 2-formilfenoxatiinei cu derivați ai acetofenonei, în cataliză bazică. Structura noilor compuși și caracterul diastereoselectiv al condensării, depinzînd de condițiile de reacție, au fost studiate prin metode fizice.

Several new arylvinylketones (chalcones) have been synthetized by the condensation reaction of 2-formylphenoxathine with acetophenone derivatives, in basic catalysis. The structure of the new compounds and the stereo-selective character of the condensation, depending on the reacting conditions, have been studied by physical methods.

Было синтезировано несколько новых арилвинилкетон(кальконов) реакцией конденсации 2-формилфеноксатина с производными ацетофенона в щелочном катализе. Структура новых соединений и диастереоселективный характер конденсации, зависящие от условий реакции, были изучены физическими методами.

De la primele studii efectuate de Claisen [1] asupra condensării aldehidelor aromatice cu cetonele aromatice și pînă în prezent s-a realizat un mare număr de reacții între benzaldehide și acetofenone, cu obținerea de cetone vinilaromatice (calcone) de forma (I) [2]:

$$Ar-CHO + Ar'-COCH_3 \xrightarrow{-H_2O} Ar-CH=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Ar'$$

(I)

Aceste calcone și-au găsit diverse utilizări în sinteza de produse odorante, de compuși cu proprietăți luminiscente sau de albitori optici [3] etc.

Reacția de formare a vinilcetonelor (I) este influențată de factori, ca:

— Natura aldehidei aromatice sau heteroaromatice și cea a cetonei. Prezența în nucleele aromatice ale acestora a unor substituenți acceptori de electroni mărește viteza de reacție, spre deosebire de substituenții respingători de electroni [4]. Acest efect este accentuat, în special, în cataliză bazică, în care, de obicei, cetolul format intermediar nu poate fi separat ca atare, deshidratîndu-se rapid [5—8].

— Influența catalizatorului.

Reacția de condensare fiind o reacție de echilibru, viteza sa depinde de natura și concentrația catalizatorului folosit. Catalizatorii acizi sînt puțin utilizați pentru condensări de tip aldolic, deoarece favorizează formarea de produși secundari, care se separă foarte greu, randamentul fiind mai mic decît în cataliza bazică. Hidroxizii metalelor alcaline sînt mult utilizați în condensarea aldolică, avînd un efect catalitic puternic [9]. Cel mai des se utilizează hidroxizii de sodiu și de potasiu în soluție alcoolică sau apoasă, ca și etoxidul de sodiu în etanol.

— Influența solventului.

Solvenții se aleg în funcție de natura catalizatorului și a reactanților. În cataliza bazică se lucrează, de obicei, în soluții apoase sau alcoolice.

— Temperatura și timpul de contact.

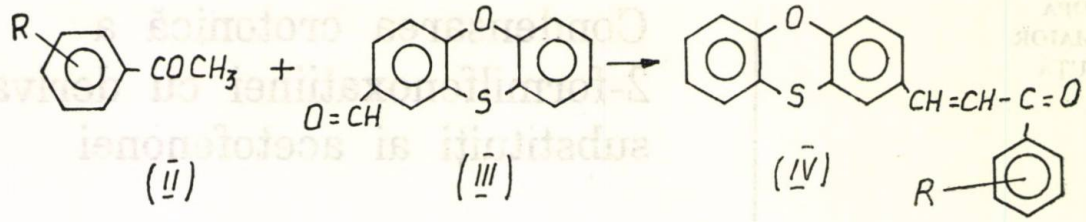
Condensarea fiind reversibilă și exotermă, randamente bune se obțin, în general, lucrîndu-se la temperatura camerei (pînă la 25°C), timpul optim de contact variind între 12 și 24 h. Temperaturi mai ridicate favorizează formarea produșilor secundari de reacție.

— Raportul reactanților.

În condensarea mixtă a cetonelor cu aldehide aromatice și heteroaromatice (mai puțin reactive decît cele alifatice) se lucrează, de obicei, cu raporturi echimoleculare de reactanți.

În cadrul acestui studiu, autorii și-au propus obținerea și studiul structurii unor cetone vinilaromatice (calcone) substituite de tipul (IV), încă nesemnalate în literatură, printr-o reacție de condensare de tip crotonic în cataliză bazică a unor acetofenone substituite (II) cu 2-formilfenoxatiina (III) [10]:

Dr. chim. ELENA POPA, dr. chim. OVIDIU MAIOR și chim. ELENA GUȚĂ, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.



în care:

R = H, 4—CH_3, 2,4—CH_3, 4—F, 4—Cl, 4—Br, 4—I, 4—OCH_3.

Pentru condensarea de tip Claisen-Schmidt a acetofenonelor (II) cu aldehida (III), s-a lucrat în cataliză bazică prin două metode, şi anume:

— Prin metoda *A*, utilizînd drept catalizator KOH în metanol şi un raport molar acetofenonă (II): aldehidă (III): catalizator = 1:1:0,05.

— Prin metoda *B*, cu catalizator etoxid de sodiu şi un raport molar acetofenonă (II): aldehidă (III): catalizator = 1:1:0,049.

Prin metode fizice (CSS, spectre în IR, RMN, UV) a fost investigată structura compuşilor de tipul (IV), punînd în evidenţă conformaţia şi configuraţia moleculară a acestora, ca şi caracterul diastereoselectiv al reacţiei de condensare.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

S-a lucrat după metoda generală a condensării aldehidelor aromatice cu cetonele aromatice în cataliză bazică [8, 11].

1. Sinteza cetonelor vinilaromatice (IV) după metoda *A*

Într-un balon prevăzut cu agitator mecanic, se introduc 0,5 g (0,0022 moli) 2-formilfenoxatiină şi o soluţie de 0,0021 moli acetofenonă de tipul (II) în 8—10 ml metanol.

În acest amestec, se picură, sub agitare energică, timp de 5 min, o soluţie formată din 0,006 g (0,000105 moli) KOH în 0,32 ml apă.

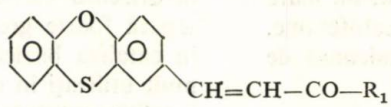
Amestecul de reacţie se agită energic la temperatura camerei, timp de 8 h. Amestecul de reacţie se neutralizează cu acid acetic glacial adăugat în picături, sub agitare. Produsul solid de reacţie se filtrează la presiune redusă şi se spală cu apă pe filtru, după care se recristalizează din etanol absolut, pînă la p.t. constant.

2. Sinteza cetonelor vinilaromatice (IV) prin metoda *B*

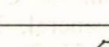
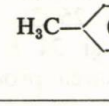
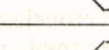
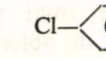
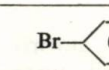
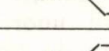
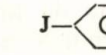
Într-un balon prevăzut cu agitator mecanic, se introduc 0,0022 moli 2-formilfenoxatiină dizolvată

Tabelul 1

SINTEZA UNOR CETONE VINILAROMATICE DE FORMA



(IV)

Nr. crt.	R_1	Metoda *A*			Metoda *B*		
		rand., %	*p. t.*, °C	*Rf*	rand., %	*p. t.*, °C	*Rf*
1		64	149—50	0,52	97,9	150	0,51
2		66	97—98	0,55	93,3	172—73	0,518
3		76	97	0,60	65	98—99	0,60
4		65,8	167	0,54	98	173	0,55
5		62,5	178—81	0,62	94	180	0,62
6		64	156—57	0,58	77	156—57	0,59
7		42	148	0,49	60	148	0,50
8		75	138	0,35	88	142—43	0,35

în 8—10 ml etanol absolut şi 0,0022 moli acetofenonă de tipul (II). În amestecul obţinut se picură sub agitare energică 0,41 ml etoxid de sodiu 2N (0,0008 moli). După terminarea adăugării se lasă amestecul de reacţie în repaus timp de 12 h la temperatura camerei. Produsul de reacţie solid se filtrează şi se spală cu puţin etanol. Se recristalizează din etanol.

Calconele de tip (IV) astfel obţinute sînt substanţe solide, cristaline, ale căror colorații variază de la galben-deschis la portocaliu. Puritatea cetonelor vinilaromatice de forma (IV) a fost verificată prin cromatografie în strat subţire, utilizînd drept fază staţionară silicagel G Merck, iar ca fază mobilă — un amestec de *n*-hexan — acetat de etil — cloroform = 7/2/1, (v/v/v). Developarea s-a făcut în vapori de iod sau prin pulverizare cu H_2SO_4 conc. S-au determinat valorile R_f corespunzătoare noilor calcone sintetizate în sistemul utilizat (tabelul 1).

INTERPRETAREA REZULTATELOR

Din datele obţinute la sinteza noilor calcone de tip (IV), se pot remarca următoarele:

1. În general, metoda *B* de condensare cu catalizator etoxid de sodiu dă rezultate mai bune (randamente mai mari, produşi de reacţie mai puri) decît metoda *A* (cu KOH).

2. În cazul calconei obţinute de la *p*-metilacetofenonă (compusul 2 din tabelul 1), s-ar părea că prin cele două metode se obţin produşi de condensare diferiţi (cu valori diferite ale R_f şi *p.t.*), în funcţie de natura catalizatorului utilizat. Acest fenomen ar putea fi legat de două aspecte distincte, ambele semnalate în literatură în cazuri asemănătoare, şi anume:

— obţinerea de forme polimorfe diferite ale unuia şi aceluiaşi diastereoizomer al vinilcetonei, sau

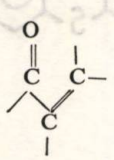
— o reacţie diastereoselectivă dirijată spre formarea majoritară de izomeri cu configuraţie diferită ale uneia şi aceleiaşi arilvinilcetone.

Pentru a elucida această problemă, s-a recurs la înregistrarea şi interpretarea spectrelor de absorbţie în IR, UV şi a spectrelor RMN ale arilvinilcetonelor de tipul (IV), obţinute prin cele două metode (*A* şi *B*).

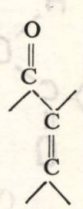
Aspecte privind structura arilvinilcetonelor de forma (IV)

După datele din literatură [2], benzalacetofenonele prezintă două aspecte legate de structura lor moleculară, şi anume:

— o diastereoizomerie conformaţională (de rotaţie), după care pot prezenta doi izomeri de tip *s-cis* (V) şi *s-trans* (VI) [12—15]:



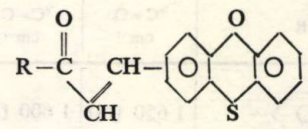
(V)



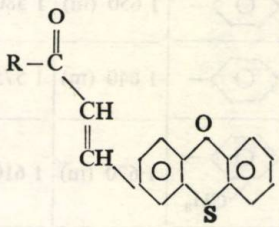
(VI)

— o diastereoizomerie *cis-trans* (*Z-E*) la dubla legătură >C=C< [15—21].

Ţinînd cont de acestea, noile arilvinilcetone (IV) pot prezenta teoretic doi izomeri de rotaţie: *s-cis* (VII) şi *s-trans* (VIII):



(VII)



(VIII)

La rîndul lor, fiecare din aceşti doi izomeri de rotaţie poate prezenta cîte doi izomeri (*Z* şi *E*).

Datele din literatură referitoare la benzalacetofenone, bazîndu-se pe determinări spectrale (IR şi UV), precum şi de momente de dipol, indică faptul că prin condensarea crotonică a aldehidelor aromatice cu acetofenonele se formează întotdeauna diastereoizomerii de tip *s-cis*, mai favorizaţi din punct de vedere steric şi energetic. Aceştia prezintă în spectrele de absorbţie în IR (în KBr) două maxime de absorbţie la ~ 1 650—1 670 cm^{-1} (corespunzător $\nu_{C=O}$) şi la 1 600—1 610 cm^{-1} ($\nu_{C=C}$), dintre care banda de la 1 600—1 610 cm^{-1} este mai intensă, datorită poziţiei *s-cis* a grupărilor C=O şi C=C.

Se preferă determinările de spectre în IR în fază solidă, în care configuraţia *s-cis*, steric mai favorizată, este „îngheţată".

În ceea ce priveşte problema diastereoizomeriei *Z*, *E*, datele de literatură indică la crotonizările aldehidelor aromatice cu acetofenone substituite formarea de preferinţă a izomerilor *E*, favorizaţi din punct de vedere energetic. Aceştia se pot pune în evidenţă cu ajutorul spectrelor de absorbţie în IR şi UV.

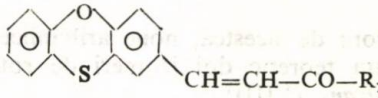
Astfel, în spectrele în IR izomerii *s-cis-E* şi *s-cis-Z* se diferenţiază în special prin absorbţiile caracteristice vibraţiilor de deformare în afara planului $\gamma_{=C-H}$ (900—1 050 cm^{-1}).

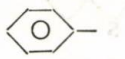
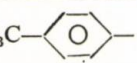
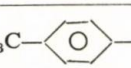
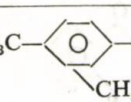
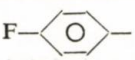
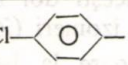
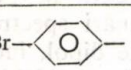
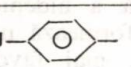
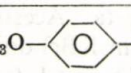
În spectrele în UV, izomerul *s-cis-Z* al benzalacetofenonei prezintă un maxim de absorbţie pronunţat la ~ 248 nm şi unul mai slab la 290 nm, în timp ce izomerul *s-cis-E* prezintă doar un maxim foarte intens la 298 nm.

Pentru clarificarea structurii calconelor de tip (IV) au fost înregistrate spectrele în IR ale acestora în fază solidă (în KBr). Principalele absorbţii sînt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

ABSORBȚII CARACTERISTICE ÎN IR ALE VINILCETONELOR AROMATICE DE TIPUL



Nr. crt.	R	$\nu C=O$, cm^{-1}	$\nu C=C$, cm^{-1}	$\gamma=CH$, cm^{-1}
1		1 650 (m)	1 600 (i)	1 010 (i)
2A*		1 650 (m)	1 580 (i)	1 005 (m) 980
2B**		1 640 (m)	1 575 (i)	1 020 (m) 1 000
3		1 670 (m)	1 610 (i)	1 020 (m) 990
4		1 670 (m)	1 610 (i)	1 030 (m) 980
5		1 660 (m)	1 600 (i)	1 030 (m) 1 010 (m)
6		1 670 (m)	1 610 (i)	1 010 (m) 980
7		1 660 (m)	1 590 (m) 1 610 (i)	1 005 (m) 980
8		1 650 (m)	1 610 (i)	1 020 (i) 990

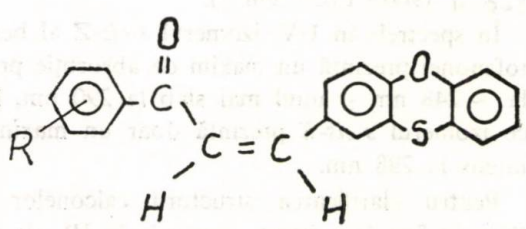
* Obținut prin metoda *A*
** Obținut prin metoda *B*

Analizînd datele din acest tabel, se pot trage următoarele concluzii:

a. Toți compușii au conformație *s-cis* (benzile de la 1 575—1 610 cm^{-1} sînt mai intense decît cele de la 1 640—1 670 cm^{-1}).

b. În ceea ce privește diastereoizomeria de tip *Z-E* nu se pot face precizări ferme, deoarece la toți compușii se observă benzi în domeniul 980—1 020 cm^{-1} (γ=CH pentru izomerul *E*), dar în domeniul vibrațiilor γ=CH pentru izomerul *Z* (675—730 cm^{-1}) au loc suprapuneri cu vibrațiile din nucleele aromatice.

Se poate afirma, însă, că izomerul *s-cis-E* (VII b) este prezent în toți compușii studiați:



(VII a)

s — cis — Z

Dată fiind deosebirea mare dintre constantele fizice observate la compusul 2 din tabelul 1, obținut prin metodele *A* și *B* (notați cu 2 *A* și 2 *B* în tabelul 2), s-a recurs la înregistrarea calitativă a spectrelor în UV ale produșilor 2 *A* și 2 *B* în soluții de ciclohexan.

Din figura 1, în care sînt redate spectrele în UV ale compușilor 2 *A* și 2 *B*, se pot observa următoarele:

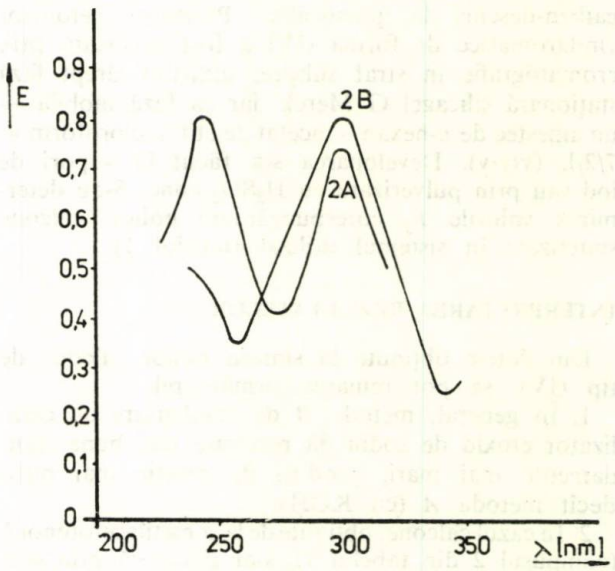


Fig. 1

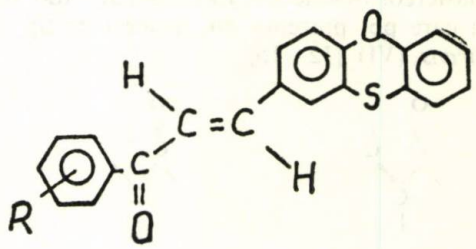
— În compusul 2 *A* predomină izomerul *s-cis-Z* de forma (VII a) (bandă intensă la ~ 246 nm și mai puțin intensă la 300 nm).

— În compusul 2 *B* predomină izomerul *s-cis-E* de forma (VII b) (bandă foarte intensă la 300 nm).

Se poate afirma, deci, că arilvinilcetona obținută din 2-formilfenoxatiină și 4-metilacetofenonă conține ca produs majoritar izomerul *s-cis-Z* dacă este obținută sub acțiunea catalitică a KOH și izomerul *s-cis-E*, dacă este preparată cu etoxid de sodiu-catalizator.

Formarea acestor diastereoizomeri se datorește, deci, unei reacții diastereoselective determinată de natura catalizatorului.

În ceea ce privește influența naturii substituentului din nucleul aromatic al acetofenonei asupra absorbțiilor observate în spectrele în IR, se poate observa din tabelul 2 că substituenții donori de electroni (OCH_3) sau respingători de electroni (CH_3) micșorează frecvența absorbției $\nu_{C=O}$, pe cînd substi-



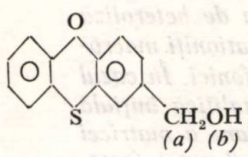
(VII b)

s — cis — E

tuenţii atrăgători de electroni (halogenii) o micşorează.

Spectrele RMN ale arilvinilcetonelor (IV), înregistrate în soluţii de $CDCl_3$, nu pot da indicaţii clare asupra diastereoizomeriei *s-cis-Z* *s-cis-E*, datorită suprapunerilor deplasărilor chimice ale protonilor de tip —CH=CH— cu semnalele protonilor aromatici.

Totuşi, spectrul RMN al cetonei obţinută din 2-formilfenoxatiină şi *p*-metoxiacetofenonă prin metoda *A* (compusul 8 din tabelul 1) conţine şi semnale la $\delta = 3{,}0$ p.p.m. (dublet) şi $\delta = 4{,}95$ p.p.m. (triplet) corespunzînd unui raport 2/1, cu o constantă de cuplaj $j \sim 6$ Hz. Aceasta corespunde protonilor de tip *a* şi *b* din 2-hidroximetilfenoxatiină (IX):



(IX)

formată printr-o reacţie secundară Cannizzaro în prezenţa KOH. Compusul (IX) a fost pus în evidenţă şi prin CSS.

În concluzie, a fost sintetizat şi studiat un număr de opt noi cetone vinilaromatice printr-o reacţie de crotonizare în cataliză bazică între 2-formilfenoxatiină şi o serie de acetofenone substituite.

Datorită diastereoselectivităţii reacţiei, în majoritatea compuşilor obţinuţi predomină izomerii *s-cis-E* de forma (VII b), indiferent de natura catalizatorului utilizat.

În cazul cînd componenta metilenică este *p*-metil acetofenona, se observă că utilizarea de KOH drept catalizator duce la formarea izomerului *s-cis-Z* (de forma VII a) ca produs majoritar.

În general, se recomandă a se utiliza drept catalizator etoxidul de sodiu, cetonele vinilaromatice obţinute pe această cale avînd o puritate mai mare, iar randamentele fiind mai bune.

Bibliografie

1. CLAISEN, L. Ber. **20**, 1887, p. 655.
2. * * * „Organic Reactions", John Wiley and Sons, **16**, 1968.
3. PREJMEREANU, I. şi CIMPEANU, I., Rev. Chim. (Bucureşti), **36**, nr. 10, 1985, p. 894.
4. COOMBS, E. şi EVANS, D. P., J. Chem. Soc. 1940, p .1 295.
5. NOYCE, O. S., POYR, W. A. şi BOTTINI, A. H., J. Amer. Chem. Soc. **77**, 1955, p. 1 402.
6. DAWEY, W. şi TIVEY, D. J., J. Chem. Soc., 1958, p. 1 230.
7. MENGER, F. M. şi SMITH, J. H., J. Amer. Chem., Soc. **91**, 1969, p. 4 211.
8. BĂRBULESCU, N., MAIOR, O. şi GIOABĂ, A., Rev. Chim. (Bucureşti), **15**, 1964, p. 330.
9. BEETS, M. G. J. şi VAN ESSEN, H., Rec. Trav. Chim., **77**, 1958, p. 1 138.
10. MAIOR, O. şi GIOABĂ, A., Analele Univ. Bucureşti, **XXII**, 1973, p. 47.
11. * * * „Organicum", Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1982, p. 498.
12. SOBOLEV, E. V. şi ALEKSANIAN, Izv. Akad. Nauk S.S.S.R, Khim. 1963, p. 1 336.
13. SUKERMAN, S. V., SUROV, JU. N. şi LAVELSUM, V. F., Zhur. Obsch. Khim., **38**, 1968, p. 524.
14. FAVORSKAIA, A. şi PLEKHOTHINA, M. M., Zuhr. Org. Khim., 5, 1969, p. 840.
15. DINYA, Z. şi LIKEI, GY, Acta Chim. Hung., **75**, 1973, p. 161.
16. LUTZ, R. E. şi JORDAN, R. H., J. Amer. Chem. Soc., **72**, 1950, p. 4 090.
17. NOYCE, D. S. şi JORGENSEN, M. J., J. Amer. Chem. Soc., **83**, 1961, p. 2 525.
18. NOYCE, D. S. şi JORGENSEN, M. J., J. Amer. Chem. Soc., **84**, 1962, p. 4 312.
19. MENGER, F. M. şi SMITH, J. H., J. Amer. Chem. Soc., **91**, 1969, p. 4 211.
20. KINASTOWSKI, S. şi GRABARKIEWICZ-SZCZESNA, J., Bull. Acad. Pol. Sci. Chim. **27**, 1979, p. 1.
21. KINASTOWSKI, S., GRABARKIEWICZ-SZCZENA, J. şi KOSTECKI, M., Bull. Acad. Pol. Sci. Chim. **32**, 1984, p. 407.

Intrat în redacţie: 10.IV.1986

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A OXALATULUI DE DIFENIL ŞI A OXALATULUI DE BIS (ORTONITROFENIL)

Brevet R.S.R. nr. 90333

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a oxalatului de difenil şi a oxalatului de bis (ortonitrofenil), produse care sintetizate în prezenţă de solvent şi a unui fluorofor, reacţionează cu apa oxigenată formînd sisteme chemiluminiscente.

Procedeul descris se bazează pe reacţia fenoxidului de metal alcalin sau a *o*-nitrofenoxidului de metal alcalin cu clorură de oxali. Se tratează la fierbere 0,5 mol fenol sau *o*-nitrofenol într-un solvent ales dintre toluen şi benzen, cu 0,5 mol. hidroxid alcalin, se îndepărtează apoi apa prin distilare azeotropă, se răceşte la 0—10°C, se adaugă 0,25—0,27 mol clorură de oxalil sub agitare, iar produsul solid obţinut se separă şi se spală cu apă.

Invenţia prezintă avantajul că se obţin produse de puritate avansată cu randamente ridicate (80—87%).

Dosar nr. 115413
Data înregistrării: 30.08.1984
Data publicării: 30.09.1986
Int. Cl.[4]: CO7C69/36// C09K 11/0

Titular: Institutul de Cercetări şi Proiectare pentru Epurarea Apelor Reziduale—Bucureşti.

DECAPANT ACID PENTRU PELICULE DE LACURI ŞI VOPSELE

Brevet R.S.R. nr. 90360

Invenţia se referă la un decapant acid pentru pelicule de lacuri şi vopsele rezistente, aplicate pe conductori electrici sau pe diferite suprafeţe, care au fost protejate cu astfel de pelicule.

Decapantul este constituit din 12—16 părţi benzen, toluen sau amestecurile acestora; 40—60 părţi o hidrocarbură alifatică clorurată aleasă dintre diclormetan şi 1,1,1-tricloretan; 12—20 părţi fenol; 10—12 părţi acid anorganic ales dintre acid formic şi acid monocloracetic; 3—4 părţi parafină cu punct de picurare de 49—53°C, 4—6 părţi bentonă şi 2—3 părţi apă, părţile fiind exprimate în greutate.

Aplicarea invenţiei prezintă avantajul că permite îndepărtarea unor pelicule rezistente dintr-o gamă largă de materiale, la temperaturi scăzute.

Dosar nr. 116743
Data înregistrării: 19.12.1984
Data publicării: 30.09.1986
Int. Cl.[4]: C23G1/02//CO9 D9/00

Solicitant: Centrul de Cercetări pentru Protecţii Anticorosive, Lacuri şi Vopsele, Bucureşti
Titular: Întreprinderea de Lacuri şi Vopsele „Policolor—Bucureşti.

CORNELIA IDIȚOIU

Interacțiunea dintre grupele sulfonice legate de polimeri și compușii oxigenați

IV. Influența unor caracteristici ale catalizatorilor în heteroliza HPC

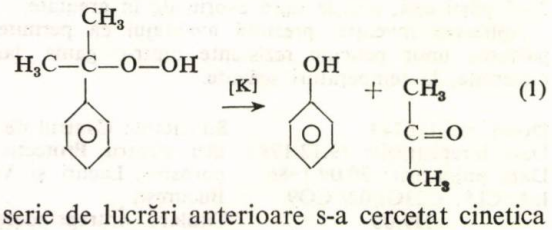
C.Z.: 66.097.3:547.728.1

S-a evidențiat cinetic influența pozitivă a creșterii diametrului mediu al porilor asupra activității catalitice globale în reacția de heteroliză a hidroperoxidului de cumen (HPC) pentru o serie de cationiți macroreticulari și macroporoși de tip polistirendivinilbenzensulfonici. În cazul cationiților sulfonici neporoși de tip gel, activitatea catalitică inițială a fost îmbunătățită prin micșorarea gradului de reticulare a matricei polimere. După selectarea condițiilor de înlăturare a influenței factorilor difuzionali în cinetica heterolizei HPC pe cationiți, s-a constatat o dependență neliniară a activității catalitice specifice de concentrația grupărilor active din ionit.

The kinetic positive influence of the average diameter growth of the pores on the overall catalytic activity in the heterolysis reaction of the cumene hydroperoxide (HPC) for a series of macroreticular and macroporous polystirene-divinylbenzenesulphone type cationites was emphasized. In the case of gel type non-porous sulphonic cationites, the initial catalytic activity was improved by decreasing the reticulation degree of the polymer matrix. After the selection of the conditions of removing the influence of the diffusion factors in the HPC heterolysis kinetics on cationites, an unlinear dependence of the specific activity on the ionite active groups concentration was observed.

Было выявлено кинетическим путем положительное влияние увеличения среднего диаметра пор на общую каталитическую активность в реакции гетеролиза гидроперекиси кумола (ГПК) для ряда макросшитых и макропористых катионитов полистиролдивинилбензольсульфонового типа. В случае непористых сульфоновых катионитов типа геля начальная каталитическая активность была улучшена уменьшением степени сшивания полимерной матрицы. После выбора условий предотвращения влияния диффузионных факторов в кинетике гетеролиза ГПК на катионитах констатировалась нелинейная зависимость каталитической активности от концентрации активных группировок ионита.

Grupele sulfonice $-SO_3H$ imobilizate în polimeri constituie o categorie importantă de catalizatori omogeni eterogenizați, care pot fi bine studiați și caracterizați în vederea stabilirii unor corelații structură-activitate catalitică [1—2]. Utilizînd ca reacție — test heteroliza catalitică a hidroperoxidului de cumen (HPC) la fenol și acetonă, în medii anhidre, conform schemei:



(1)

într-o serie de lucrări anterioare s-a cercetat cinetica reacției (1) pe cationiți sulfonici, de diferite tipuri [3], în diferiți solvenți [4], evidențiindu-se importanța unor factori difuzionali [3, 5, 6], rolul eterogenizării catalizei omogene [7, 8], influența stabilității termice și a cineticii deshidratării cationiților [9—11]. Folosind sisteme dinamice, în notele I—III s-au cercetat interacțiunile dintre speciile sulfonice, fixate în membrane polistirendivinilbenzenice și fiecare dintre componenții reacției (1) aduși în fază de vapori [12].

În această lucrare, s-a urmărit dependența cineticii globale a reacției (1) de gradul de reticulare al cationiților sulfonici de tip gel microreticulari, de mărimea medie a porilor, în cazul cationiților sulfonici macroreticulari — macroporoși, precum și de fracția speciilor active conținute în ionit.

În vederea diminuării influenței capacității de schimb a cationiților, aprecierea activității lor catalitice s-a făcut prin compararea constantelor aparente de viteză de ordinul II, definite prin relația [13]:

$$-\frac{d\,C_{HPC}}{dt} = k_{II} \cdot C_{-SO_3H}\, C_{HPC} \qquad (2)$$

Dr. ing. CORNELIA IDIȚOIU, Institutul Politehnic — Timișoara. Facultatea de Tehnologie Chimică.

în care:

C_{-SO_3H} este concentrația grupelor sulfonice, vali.l^{-1}
C_{HPC} — concentrația hidroperoxidului de cumen, moli. l^{-1}
k_{II} — constantă aparentă de viteză de ordinul II, vali. $s^{-1}.l$

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Instalația experimentală, metoda de purificare a reactantului, a solventului și modul de lucru pentru urmărirea cineticii reacției (1) au fost descrise anterior [4, 7, 13]. În toate cazurile, dacă nu se fac specificări suplimentare, s-a lucrat la 40°C, solvent = acetona și $C^{o}_{HPC} = 0,1$ mol.l^{-1}. Puritatea HPC s-a determinat iodometric [4], iar urmărirea reacției s-a făcut cu ajutorul voltametriei ciclice [14] (C^{o}_{HPC} reprezintă concentrația inițială de hidroperoxid de cumen). Determinarea compoziției amestecului de reacție s-a realizat cromatografic [13].

Drept catalizatori sulfonici tip gel, cu diferite grade de reticulare, s-au utilizat cationiți Dowex, produși de firma Bio-Rad-Laboratories, S.U.A., iar drept catalizatori sulfonici macroporoși-macroreticulari s-au testat atît cationiți de tip Amberlyst, (Rohm & Haas Comp. S.U.A.), cît și Vioniți de proveniență indigenă [13].

Toate tipurile comerciale de cationiți au fost pretratate înainte de utilizare, prin uscare la aer, sitare granulometrică, spălare cu metanol, acetonă, apă distilată, trecere în forma Na^+, spălare cu apă distilată, trecere în forma H^+, spălare cu apă deionizată, uscare [13].

Probele de catalizatori având diferite rapoarte $-SO_3H/-SO_3K$ au fost obținute prin echilibrarea granulelor în forma $-SO_3H$, cu soluții apoase conținînd cantități corespunzătoare de KCl și HCl. Catalizatorii rezultați au fost spălați cu apă deionizată și uscați [7].

Concentrația grupărilor acide, în toate cazurile, a fost stabilită prin titrare acido-bazică [15], iar conținutul în grupări $-SO_3K$ al probelor s-a calculat din diferențele acidităților inițiale și finale [7]. Suprafețele specifice și diametrele medii ale porilor s-au determinat cu ajutorul aparatului Sorptomatic 1 800 (Carlo-Erba, Italia) prin metoda adsorbției și desorbției azotului gazos la temperatura azotului lichid [16]. Gradele de reticulare admise au fost cele furnizate de firmele producătoare [13].

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Principalele caracteristici ale catalizatorilor utilizați sînt prezentate în tabelele 1 și 2.

Se presupune că gradul de reticulare, influențînd puternic gonflarea ioniților, are un efect sensibil asupra activității catalitice a cationiților de tip gel. Efectuînd încercările de activitate catalitică pentru cationiții Dowex 50 W, cu proprietățile menționate în tabelul 1, în condiții constante de reacție: $C^{o}_{HPC} = 0,1\ M \cdot l^{-1}$, solvent = acetona; temperatură = 40°C, cantitate de catalizator = $5\ g \cdot l^{-1}$; timp de gonflare în solvent = 24 h (la temperatura camerei), s-au obținut rezultatele prezentate în figura 1. Se constată o scădere bruscă a activității catalizatorului, pe măsura

Tabelul 1

UNELE PROPRIETĂȚI ALE CATALIZATORILOR ACIZI DE TIP GEL, AVÎND DIAMETRUL MEDIU AL GRANULELOR CUPRINS ÎNTRE 0,284—0,417 mm [13]

Denumirea catalizatorului	Grad de reticulare, % DVB	Aciditate totală mval.g^{-1}	
		indicată în prospect	determinată experimental
Dowex 50W×2	2	5,20	5,76
Dowex 50W×4	4	5,20	5,36
Dowex 50W×8	8	5,10	5,20
Dowex 50W×12	12	5,0	5,10
Vionit CS-3	8	5,0	4,40

Tabelul 2

PROPRIETĂȚILE CATALIZATORILOR ACIZI MACRORETICULARI ȘI MACROPOROȘI, AVÎND DIAMETRUL MEDIU AL GRANULELOR CUPRINS ÎNTRE 0,284—0,417 mm [13]

Denumirea catalizatorului	Aciditatea totală, mval. g^{-1}		Suprafața specifică, $m^2 \cdot g^{-1}$	Diametrul mediu de pori, Å
	indicată în prospect	determinată experimental		
Amberlyst-15	4,40	4,71	41,4	265
Amberlyst XN-1005	3,50	3,42	115,3	175
Vionit CS-21	—	4,32	27,0	135
Amberlyst XN-1008	4,50	4,98	3,8	125
Vionit CS-32	4,5—4,7	3,76	35,7	100
Vionit CS-31	4,8—5,1	2,44	3,8	60
Vionit CS-22	—	4,00	10,1	53
Amberlyst XN-1010	3,60	4,88	6,8	51
Rexyn®-101	5,20	5,00	6,9	40

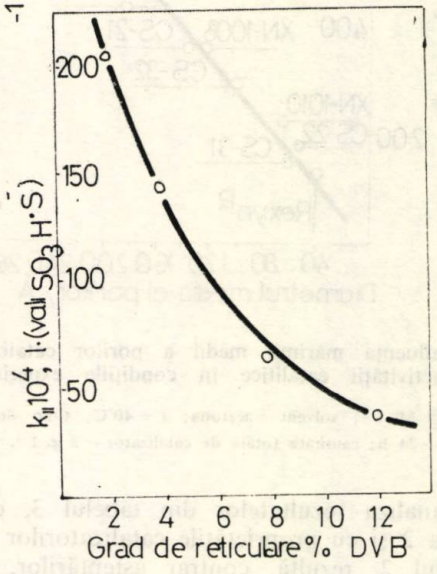


Fig. 1. Dependența activității catalitice a cationiților gel de gradul de reticulare.

creșterii gradului de reticulare al catalizatorilor gel de la 2 la 12% divinilbenzen (DVB). Doar cationitul cu 2% DVB (neindicat drept catalizator din cauza rezistenței mecanice reduse) atinge o activitate comparabilă cu a celor mai puțin activi cationiți macroporoși (fig. 2 și tabelul 3), ceea ce demonstrează

faptul că şi în cazul celei mai scăzute reticulări, reacţia (1) este încă frînată de difuziunea în granulă.

Activitatea catalizatorilor macroporoşi-macroreticulari, caracterizată de valorile lui k_{II}, se prezintă în tabelul 3, iar dependenţa sa de mărimea medie a porilor este redată în figura 2.

Tabelul 3

CONSTANTELE APARENTE DE VITEZĂ k_{II} ALE REACŢIEI (1) CATALIZATĂ CU DIFERIŢI CATIONIŢI. CONDIŢII DE REACŢIE: $C^0_{HPC} = 0{,}1$ M.l^{-1}; SOLVENT = ACETONA; $t = 40°C$; TIMP DE GONFLARE ÎN SOLVENT = 24 h; CANTITATEA TOTALĂ DE CATALIZATOR = 5 g.l^{-1}

Denumirea catalizatorului	$k_{II} \cdot 10^4$ l. (vali$_{SO_3H}$·s)$^{-1}$	Denumirea catalizatorului	$k_{II} \cdot 10^4$ l. (vali$_{SO_3H}$·s)$^{-1}$
Amberlyst-15	750,0	Amberlyst XN-1010	222,4
Amberlyst XN-1005	444,2	Vionit CS-22	180,1
Amberlyst XN-1008	365,5	Vionit CS-31	150,0
Vionit CS-21	326,6	Rexyn®-101	138,0
Vionit CS-32	300,0		

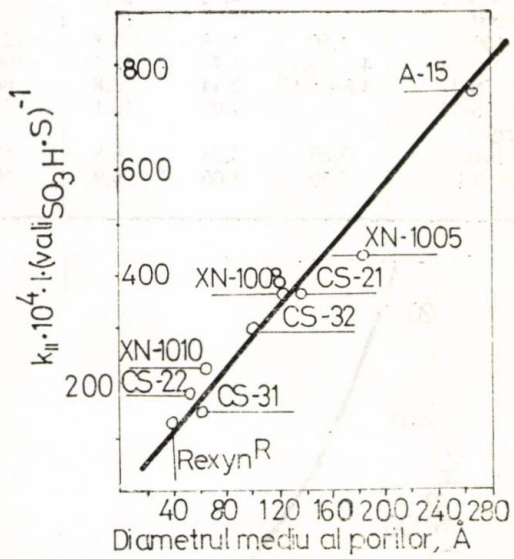


Fig. 2. Influenţa mărimii medii a porilor catalizatorilor asupra activităţii catalitice în condiţiile experimentale: $C^0_{HPC} = 0{,}1$ M. l^{-1}; solvent = acetona; $t = 40°C$; timp de gonflare în acetonă = 24 h; cantitate totală de catalizator = 5 g. l^{-1}.

Din analiza rezultatelor din tabelul 3, corelate cu figura 2 şi cu proprietăţile catalizatorilor trecute în tabelul 2, rezultă, contrar aşteptărilor, că nu cationitul cu cea mai mare suprafaţă catalitică, Amberlyst-XN-1 005, prezintă activitatea catalitică cea mai mare, ci cationitul Amberlyst-15, cu diametrul mediu al porilor cel mai mare. În figura 2, se constată o dependenţă liniară, satisfăcătoare, a activităţii catalitice de diametrul mediu al porilor catalizatorilor. O proporţionalitate similară nu a fost însă observată între activitatea catalitică şi suprafaţa specifică a catalizatorilor (tabelele 2 şi 3).

Acest rezultat sugerează că reacţia chimică pe suprafaţa catalizatorului nu constituie, în aceste condiţii, etapa limitativă a procesului global [1, 5, 6], ci, mai degrabă, difuziunea în pori şi în interigranulelor de catalizatori, sau procesul chimic frînat de această difuziune.

Diametrul critic al speciei celei mai voluminoase din amestecul de reacţie, HPC, s-a estimat, din lungimile legăturilor [17] la circa 7—8 Å, mult mai mic decît cele mai reduse diametre medii ale catalizatorilor cuprinşi în tabelul 2. Cu toate acestea, s-au constatat frînările difuzionale evidenţiate de figura 2.

S-ar putea formula o explicaţie ţinînd seama de asociaţiile moleculare pe care hidroperoxizii le formează atît între ei, cît şi cu grupele fenolice, carbonilice şi aromate, în general, prezente în mediu [18—20]. Este posibil ca aceste agregate moleculare, conţinînd reactantul, să ajungă la dimensiuni comparabile cu ale porilor (cîteva zeci de Å) şi să fie frînate în mişcarea lor în interiorul porilor mai mici.

Pentru a determina dacă în cazul celui mai activ cationit macroporos, Amberlyst-15, etapa limitativă este încă difuziunea în pori sau este reacţia chimică, s-a procedat la cercetarea influenţei fracţiei θ de grupări acide (active catalitic) din cantitatea totală de grupări $-SO_3^{(-)}$ adică: $-SO_3H + -SO_3K$, asupra activităţii catalitice k_{II}. Concentraţia de grupări active s-a definit prin relaţia:

$$\theta = \frac{C_{-SO_3H}}{C_{-SO_3H} + C_{-SO_3K}} \cdot 100 \qquad (3)$$

unde:

C_{-SO_3K} este concentraţia grupelor respective (vali. l^{-1})

Dependenţa lui k_{II} de θ se prezintă în figura 3.

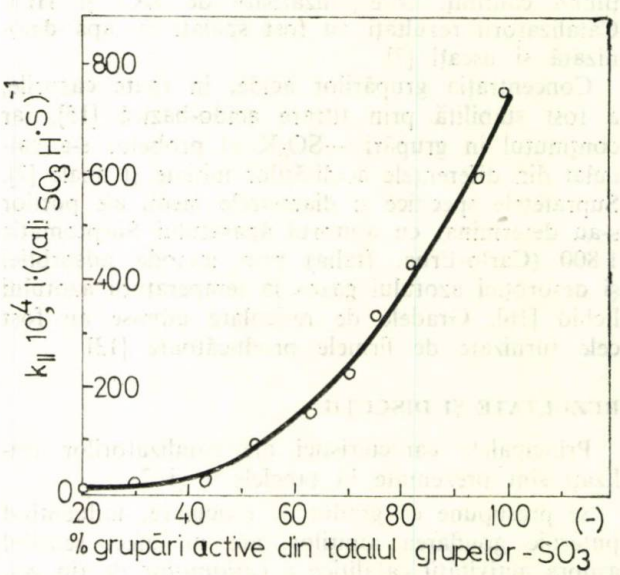


Fig. 3. Dependenţa activităţii cationitului Amberlyst-15 de fracţiunea de grupări acide θ din catalizatorul parţial inactivat prin trecerea în forma $-SO_3K$. Condiţiile de reacţie sînt aceleaşi cu cele din figura 2.

În cazul cînd difuziunea în pori şi granulă ar fi limitativă, k_{II} este de aşteptat să fie independent de concentraţia grupelor active θ [1, 5, 6]. Dacă reacţia chimică în pori, frînată de difuziune, ar fi deter-

minantă de viteză, atunci k_{II} ar trebui să crească mai puţin decît proporţional cu această concentraţie θ [1]. Dimpotrivă, dacă reacţia chimică este etapa limitativă a procesului global, atunci k_{II} trebuie să se schimbe proporţional cu θ la puterea întîi [1] sau, în funcţie de ordinul catalitic, la o putere mai mare decît 1 şi egală cu ordinul catalitic.

Din figura 3 se constată că, într-adevăr, reacţia chimică în granula de catalizator este procesul limitativ, deoarece $k_{II} = \varphi(\theta)^n$ în care $n > 1$.

Bibliografie

1. HELFFERICH, F., „Ion Exchange", McGraw-Hill, New York, 1962, p. 519.
2. ZUNDEL, G., „Hydration and Intermolecular Interaction Infrared Investigation with Polyelectrolyte Membranes", Academic Press, New York, 1969.
3. IDIŢOIU, C. şi MILITARU, C. Anal. Univ. Timişoara, Ser. Fiz. Chim., vol. X-2, 1972, p. 11.
4. HORESCU, I. şi IDIŢOIU, C. Rev. Chim. (Bucureşti), 27, 1976, p. 578.
5. IDIŢOIU, C. şi SEGAL, E., Bul. Ştiinţific şi Tehnic IPT, Ser. Chimie, 28, br. 42, 1983, p. 2.
6. IDIŢOIU, C., SEGAL, E. şi MIHAI, S. Bul. Ştiinţific şi Tehnic IPT, Ser. Chimie, 29, nr. 43, 1984, p. 71.
7. IDIŢOIU, C., SEGAL, E. şi GATES, B. C., J. Catalysis, 54, 1978, p. 442.
8. IDIŢOIU, C., BURA, M. şi ALEXANDRESCU, C., Rev. Chim. (Bucureşti), 35, nr. 2, 1984, p. 109.
9. IDIŢOIU, C. şi SEGAL, E., Rev. Chim. (Bucureşti), 31, nr. 6, 1980, p. 546.
10. IDIŢOIU, C. şi SEGAL, E. Rev. Chim. (Bucureşti), 31, nr. 7, 1980, p. 650.
11. IDIŢOIU, C. Şi SEGAL, E., Rev. Chim. Bucureşti, 31, nr. 5, 1980, p. 473.
12. IDIŢOIU, C. Şi GATES, B. C., Rev. Roum. Chim., 24, nr. 3, 1979, p. 443; IDIŢOIU, C., Bul. Ştiinţific şi Tehnic IPT, Ser. Chimie, 30, nr. 44, 1985, p. 53; IDIŢOIU, C., Bul. Ştiinţific şi Tehnic IPT, Ser. Chimie, 31, nr. 45, 1986.
13. IDIŢOIU, C., „Teză de doctorat", Institutul Politehnic Bucureşti, 1979, p. 107.
14. IDIŢOIU, C. şi AIKENS, D. Rev. Roum. Chim., 23, 1978, p. 959.
15. FISHER, S. şi KUNIN, R., Analyt. Chem., 27, 1955, p. 1191.
16. BROEKHOFF, J. C. P. şi LINSEN, B. G., în „Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts", Academic Press, London and New York, 1970, p. 21.
17. * * * Handbook of Chemistry and Physics, 55 th edition, CRC, Press Boca Raton, Florida, S.U.A., 1974/75.
18. SWERN, D. (editor), „Organic Peroxides", II, Wiley, N.Y., 1971, p. 47.
19. TOBOLSKY, A. V. şi MESROBIA N, R. B., „Organic Peroxides", Interscience, N.Y., 1954.
20. DAVIES, A. C., „Organic Peroxieds", Buterworth, London, 1961.

Intrat în redacţie: 21.IV.1986

recenzii

KAZUKO MOTIZUKI: Structural Phase Transitions in Layered Transition Metal Compounds. **Tranziţii de fază structurale în compuşi stratificaţi ai metalelor tranziţionale.** D. Reidel Publishing Comp., Dordrecht, Olanda, 1986, 300 pag.

Studiul tranziţiilor de fază structurale constituie una din problemele de bază fundamentale ale fizicii corpului solid. Unul din domeniile cele mai interesante ale studiului tranziţiilor de fază structurale îl constituie calcogenurile stratificate ale metalelor tranziţionale, deoarece în acest caz tranziţiei îi este asociată şi o undă a densităţii de sarcină (CDW). Un mare număr de tranziţii de fază structurale, cum ar fi tranziţiile comensurabile şi cele necomensurabile, precum şi proprietăţile fizice legate de formarea undei densităţii de sarcină au constituit obiectul unor studii intense, extinse pe o perioadă de mai mulţi ani, folosind metodele moderne ale tehnicilor microscopice. În ultimul timp, au fost făcute eforturi deosebite pentru înţelegerea şi explicarea teoretică a rezultatelor experimentale. M c M i l l a n, de exemplu, a dezvoltat o teorie fenomenologică bazată pe expansiunea energiei libere Landau. Extinderea teoriei lui M c M i l l a n a constituit un succes în înţelegerea tranziţiilor de fază succesive observate la compuşii 1*T*- şi 2*H*-. În plus, a fost dezvoltată o teorie pentru domeniul microscopic privind instabilitatea reţelei, a dinamicii reţelei şi a distorsiunilor de reţea în starea undei de densitate de sarcină (CDW a calcogenurilor metalelor de tranziţie (teorie bazată pe structura lor electronică). Cu această ocazie, a devenit clară formarea undelor de densitate de sarcină în compuşii 1*T*- şi 2*H*-. Pe de altă parte, efectul fluctuaţiilor de reţea asupra tranziţiilor CDW şi comportarea anormală a diferitelor proprietăţi fizice au fost clarificate prin microscopie.

Cartea de faţă, editată şi scrisă aproape în întregime de Kazuko Motizuki, conţine cercetările teoretice şi unele din cele mai interesante rezultate experimentale obţinute în ultima vreme în domeniu.

Primele două articole sînt scrise de Motizuki şi Suzuki şi se referă la teoria microscopică a tranziţiilor de fază structurale în compuşii stratificaţi ai metalelor tranziţionale. Primul articol discută teoria generală a interacţiunii electron—reţea şi dinamica reţelei pe baza aproximaţiei „tight binding". Este prezentat, de asemenea, un studiu al instabilităţii reţelei, dinamica reţelei şi starea CDW pentru calcogenurile metalelor de tranziţie de tip 1T- şi 2H- precum şi pentru triclorurile metalelor de tranziţie. Al doilea articol se referă la teoria microscopică a fluctuaţiilor de reţea. Este studiat în detaliu efectul interacţiunii modurilor de vibraţie datorită inducerii electronice a anarmonicităţii reţelei asupra tranziţiei CDW şi a dependenţei de temperatură a diferitelor mărimi fizice. Cel de-al treilea articol, datorat lui Shiba şi Nakanishi, se ocupă de teoria fenomenologică a lui L a n d a u. Au fost obţinute derivatele expresiilor generale pentru energia liberă Landau pentru diferite stări ale CDW în calcogenuri stratificate ale metalelor tranziţionale şi sînt prezentate cercetările teoretice privind tranziţiile de fază succesive în compuşii 2*H*-$TaSe_2$, 1*T*-$TaSe_2$ şi 1*T*-TaS_2. Ultimul articol, scris de Brown trece în revistă ultimele rezultate experimentale. Compusul 1*T*-TiS_2 este discutat în detaliu, insistîndu-se în mod special asupra concordanţei dintre teoria microscopică şi experiment. Este de remarcat faptul că teoria generală cuprinsă în primele trei articole ale cărţii trebuie aplicată tuturor materialelor care încearcă să dea o explicaţie tranziţiilor de fază structurale.

D. MARCHIDAN

Z. NECULAI BÎLBĂ
KIM GEN WEN
DOINA BÎLBĂ
NICOLAE NAUM
VASILE ABABI

Adsorbția izomerilor xilenici pe zeoliți de tip X modificați cu ioni K^+ și Ba^{2+}

C.Z.: 547. 534.2 : 661.183.6

S-a studiat comportarea zeoliților de tip X, schimbați cu K^+ și Ba^{2+}, ca adsorbanți pentru izomerii xilenici în vederea concentrării sau separării p-*xilenului din fracțiunea C_8. Gradul de schimb și raportul ionilor Ba^{2+}/K^+ determină selectivitatea zeolitului pentru* p-*xilen. Zeoliții X cu un grad de schimb de 8—10% în ioni K^+ și de 64—66% în ioni Ba^{2+}, deci în care sînt schimbați cationii din pozițiile S_{II} și S_{III}, adsorb preferențial* p-*xilenul. Schimbul ionic cu K^+ și Ba^{2+} duce la micșorarea dimensiunilor ferestrelor de acces, modifică distribuția sarcinilor pozitive și intensitatea cîmpului electrostatic.*

The behaviour of the X type zeolites exchanged with K^+ and Ba^{2+} as adsorbers of xylene isomers was studied with a view to concentrate and separate the p-xylene from the C_8 fraction. The exchange degree and the ion ratio Ba^{2+}/K^+ determine the zeolite selectivity for p-xylene. The X zeolites with an exchange degree of K^+ ions 8—10% and Ba^{2+} ions 64—66% in which the cations are changed from the S_{II} and S_{III} positions, develop a preferential adsorption of p-xylene. The ion exchange with K^+ and Ba^{2+} determines the diminution of the dimensions of the access holes, and the modification of the positive load distribution and of the electrostatic field strength.

Было изучено поведение цеолитов типа X, обмененных K^+ и Ba^{2+}, в качестве адсорбантов для ксилольных изомеров с целью концентрирования или разделения п-ксилола из фракции C_8. Степень обмена и соотношение ионов Ba^{2+}/K^+ определяют селективность цеолита для п-ксилола. Цеолиты X со степенью обмена 8—10% ионов K^+ и 64—66% ионов Ba^{2+}, т.е. в которых обменены катионы из позиций S_{II} и S_{III}, адсорбируют предпочтительно п-ксилол. Ионный обмен с K^+ и Ba^{2+} ведет к уменьшению размеров окошек доступности, модифицирует распределение положительных зарядов и интенсивность электростатического поля.

Zeoliții sintetici, datorită structurii cristaline regulate, porozității ridicate și dimensiunilor uniforme, de ordinul mărimilor moleculelor, ale ferestrelor de acces, sînt adsorbanți cu mare capacitate de adsorbție și selectivitate, avînd cea mai largă întrebuințare în procesele de adsorbție și separare a amestecurilor de gaze și lichide [1—3]. Dintre zeoliții sintetici cunoscuți, sînt utilizați cu precădere ca site moleculare cei de tip A, X și Y, a căror structură cu cavități și canale este cea mai deschisă.

Accesul în cavitățile α ale zeolitului A se face prin ferestrele octogonale cu diametrul de 4,0—4,2 Å, iar în cavitățile mari fajazitice ale zeoliților X și Y, prin ferestrele dodecagonale cu diametrul de 8—9 Å.

Dimensiunile acestor ferestre de acces pot fi sensibil modificate prin schimbul ionilor Na^+ cu alți ioni avînd dimensiuni și valențe diferite. Astfel, poate avea loc o mărire sau o micșorare a diametrului efectiv al ferestrelor, ceea ce va avea ca rezultat accesul unor molecule și respingerea altora, respectiv separarea selectivă a componentelor amestecului prin efectul de sită moleculară.

Practic, prin schimb ionic dirijat, $Na^+ \rightleftharpoons K^+$, zeolitul NaA (4A) se transformă în zeolit 3 A, iar prin schimb $2\,Na^+ \rightleftharpoons Ca^{2+}$ se transformă în zeolit CaA (5A). În cazul zeolitului NaX (13X), schimbul $2Na^+ \rightleftharpoons Ca^{2+}$ conduce la zeolitul CaX (10X). În acest fel, dimensiunile ferestrelor de acces variază între 3 și 10 Å.

În tehnica adsorbției și a separării hidrocarburilor aromatice se utilizează zeoliții fajazitici de tip X și Y în forme cationice simple sau mixte (K^+, Tl^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+}) [4—13], cît și zeoliții de tip ZSM [14—15].

Scopul acestei lucrări a fost studierea caracteristicilor unor zeoliți de tip X, schimbați în anumite proporții cu ioni K^+ și Ba^{2+}, în vederea concentrării sau a separării izomerilor xilenici. Odată cu modificarea gradului de schimb și a raportului K^+/Ba^{2+} are loc modificarea selectivității zeolitului X pentru cei trei izomeri xilenici. Pentru aceasta, pe cale hidrotermală, prin varierea compoziției amestecurilor

Conf. dr. ing. NECULAI BÎLBĂ, dr. chim. DOINA BÎLBĂ, dr. ing. NICOLAE NAUM și prof. dr. ing. VASILE ABABI, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. ing. KIM GEN WEN, Republica Populară Democratică Coreană.

inițiale, au fost sintetizați un număr mare de zeoliți X [16]. Probele NaX_1 și NaX_2, constituite numai din zeolit de tip X și avînd cristalinitatea 100%, după ce au fost supuse schimbului ionic dirijat, au fost evaluate din punctul de vedere al capacității de adsorbție și al selectivității față de izomerii xilenici.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

a. *Reactivii.* Pentru sinteza hidrotermală a zeoliților s-a utilizat o soluție de silicat de sodiu tehnic (40% SiO_2, 14% Na_2O) și o soluție de aluminat de sodiu (26% Al_2O_3, 19,5% Na_2O) preparată din aluminiu metalic și soluție de hidroxid de sodiu. Pentru schimb ionic s-a folosit KCl și $BaCl_2$ p.a., sub formă de soluție 0,2 m.

b. *Analiza chimică a reactanților și a zeoliților.* Compoziția chimică a reactanților și a zeoliților s-a determinat astfel: siliciul, gravimetric prin insolubilizarea silicei cu HCl, aluminiul, complexonometric, în prezență de xilenol oranj (titrarea excesului de complexon III cu sulfat de zinc), sodiul și potasiul, flamfotometric, iar bariul, gravimetric, sub formă de sulfat de bariu.

c. *Sinteza zeoliților.* Amestecuri inițiale corespunzătoare rapoartelor molare $SiO_2/Al_2O_3 = 3-6$, $Na_2O/SiO_2 = 0{,}6-1{,}5$ și $H_2O/Na_2O = 30-60$ au fost supuse sintezei hidrotermale, la temperatura de 100°C, timp de 6—10 h [16]. După filtrare, spălare la $pH = 10$ și uscare la 110°C, în zeoliții obținuți s-au identificat fazele cristaline prezente și cristalinitatea lor. Pentru zeoliții NaX_1 și NaX_2, compoziția amestecurilor inițiale și a produselor finale, în rapoarte molare, este prezentată în tabelul 1.

Tabelul 1

CONDIȚII DE SINTEZĂ A ZEOLIȚILOR DE TIP X

Zeolitul	Compoziția amestecurilor inițiale, rapoarte molare			Durata de cristalizare, h	Compoziția zeoliților, rapoarte molare		
	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{Na_2O}{SiO_2}$	$\frac{H_2O}{Na_2O}$		$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{Na_2O}{Al_2O_3}$	$\frac{H_2O}{Al_2O_3}$
NaX_1	4,4	1,3	50	8	2,9	1,03	5,86
NaX_2	4,4	1,4	50	8	2,6	0,99	6,20

d. *Aparatura.* Fazele cristaline și cristalinitatea zeoliților au fost determinate cu ajutorul unui difractometru TUR M-62, folosind radiația $Cu_{K\alpha}$ și filtrul de nichel. Datele de difracție obținute corespund cu cele prezentate în fișa ASTM pentru zeolitul NaX.

Stabilitatea termică a rețelei cristaline a fost cercetată cu ajutorul unui derivatograf MOM F. Paulik — J. Paulik. Se constată o viteză maximă de deshidratare între 210 și 300°C și modificarea rețelei cristaline la peste 800°C.

Pentru determinarea capacității de adsorbție și a suprafeței specifice s-a folosit o instalație tip BET — gravimetrică [17]. Suprafața specifică s-a calculat din izoterma de adsorbție a azotului la temperatura de —196°C, probele de zeolit fiind inițial activate la 350°C, timp de 6 h, sub un vacuum de 10^{-3} mm Hg.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

1. *Proprietățile de sorbție ale zeoliților.* Pentru aprecierea proprietăților de sorbție ale zeoliților sintetizați s-a utilizat adsorbția statică a hidrocarburilor aromatice și a *n*-hexanului în condiții de presiune relativă p/p_0 variabilă. Cu ajutorul datelor obținute s-au trasat izotermele de adsorbție caracteristice. Pentru zeolitul NaX_2, avînd suprafața specifică de 856 m^2/g, izotermele de adsorbție sînt prezentate în figura 1.

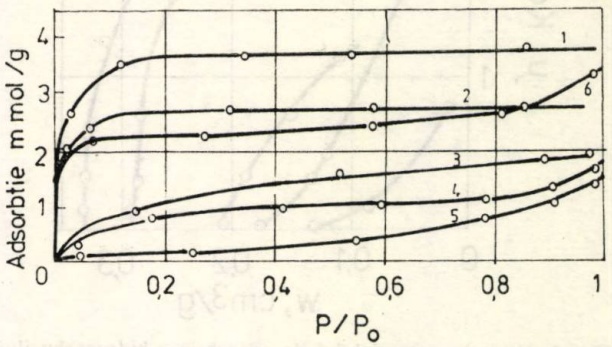


Fig. 1. Izoterme de adsorbție a hidrocarburilor aromatice și a *n*-hexanului pe zeolit de tip X (proba NaX_2):
1 — benzen; *2* — toluen; *3* — *o*-xilen; *4* — *p*-xilen; *5* — *m*-xilen; *6* — *n*-hexan.

Cu excepția *m*-xilenului, izotermele de adsorbție sînt de tipul I și se situează în ordinea:

benzen > toluen > *n*-hexan > *o*-xilen > *p*-xilen > > *m*-xilen

Adsorbția rapidă și în cantitate mai mare a benzenului față de *n*-hexan, cele două molecule avînd dimensiunile 3,2×6,5×7,5 Å, respectiv 4,0×4,5×10,2 Å [18], poate fi explicată pe baza interacțiunii electrostatice ce se stabilește între electronii II ai nucleului aromatic și sarcina pozitivă a cationilor Na^+ [19]. Măsura cea mai directă a acestei interacțiuni o constituie valoarea căldurii de adsorbție ($\simeq$ 16 kcal/mol pentru benzen și $\simeq$11 kcal/mol pentru *n*-hexan). La adsorbția izomerilor xilenici apare o diferențiere datorată efectului de împiedicare creat de grupele $-CH_3$, cît și diferenței de polaritate a moleculelor respective. Adsorbția în condiții dinamice a hidrocarburilor aromatice dintr-un curent de aer uscat, saturat, cu un debit de 20 l/h, a condus la aceeași distribuție a curbelor cinetice. Afinitatea cea mai mare o manifestă benzenul și toluenul, pentru care saturarea se realizează după circa 10 min. Adsorbția dinamică a *m*-xilenului crește încet și continuu, după o dreaptă.

Interdependența adsorbant — adsorbit poate fi pusă în evidență prin calcularea potențialului de adsorbție cu ajutorul relației Polany:

$$\mu = -RT \lg p/p_0 \text{ (cal/mol)}$$

valoare care depinde de cantitatea adsorbită, w (cm^3/g). Rezultatele obținute pentru proba NaX_2 sînt prezentate în figura 2.

Potențialul de adsorbție scade cu creșterea gradului de umplere a cavităților zeolitice. Forțele de atracție sînt mai puternice în cazul benzenului, a

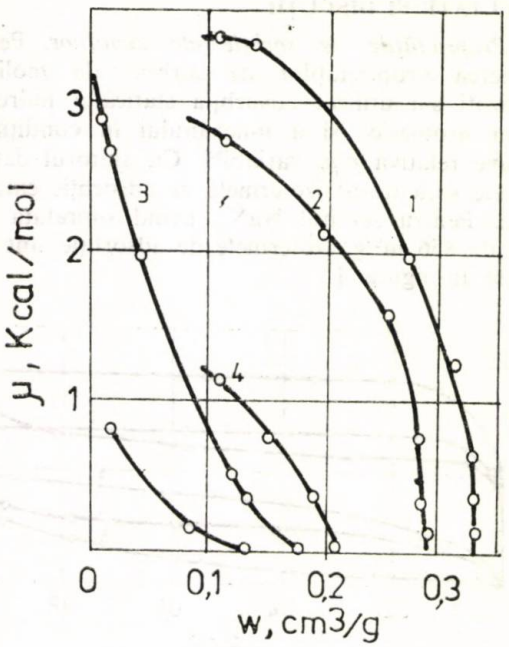


Fig. 2. Variaţia potenţialului de adsorbţie a hidrocarburilor aromatice cu gradul de saturare al suprafeţei zeolitului NaX_2:
1 — benzen; *2* — toluen; *3* — *o*-xilen; *4* — *p*-xilen; *5* — *m*-xilen.

toluenului şi a *p*-xilenului, la care interacţiunea electronilor Π cu centrele de sarcină pozitivă ale cationilor este maximă.

2. *Schimbul ionilor Na^+ cu K^+ şi Ba^{2+}.* Pe calea schimbului ionic, cationii Na^+ pot fi schimbaţi cu cationi ai metalelor mono-, di- sau trivalente, efectul imediat fiind mărirea sau micşorarea atît a dimensiunilor ferestrelor de acces, cît şi a capacităţii de adsorbţie.

Înlocuirea controlată a cationilor Na^+ ($r = 0{,}95$ Å) cu cationii K^+ ($r = 1{,}33$ Å) şi Ba^{2+} ($r = 1{,}35$ Å) conduce la micşorarea diametrului ferestrelor de acces pînă la mărimea diametrului critic al izomerilor xilenici şi la modificarea cîmpului electrostatic al zeolitului, permiţînd adsorbţia selectivă şi, deci, separarea lor. Un rol important în modificarea dimensiunilor ferestrelor şi a cavităţilor îl are gradul de schimb. În cazul zeolitului de tip X (în stare anhidră), cei 86 de ioni Na^+ din celula elementară pot ocupa cel puţin trei poziţii distincte şi se comportă diferit la schimb ionic. Cei 16 cationi localizaţi în centrul prismelor hexagonale sînt greu accesibili pentru schimb, iar gradul de schimb atins frecvent este de numai 75—80%. Prin schimb ionic repetat şi cu soluţie proaspătă, se poate obţine, atît în cazul K^+, cît şi al Ba^{2+}, un grad de schimb de 100%, izotermele de schimb avînd formă sigmoidală [20].

Schimbul ionic s-a efectuat la 70—80°C, cu o soluţie KCl 0,2 M şi $BaCl_2$ 0,2 M, luate în proporţii variabile. Datele privitoare la schimbul ionic în zeoliţii NaX_1 şi NaX_2 (probele *A*—*B*, respectiv *C*—*F*) sînt prezentate în tabelul 2.

Gradul de schimb al cationilor Na^+ cu K^+ şi Ba^{2+} a fost cuprins între 74 şi 86%, ceea ce reprezintă schimbul cationilor localizaţi în cavităţile sodalitice (S_{II}) şi în cavităţile fajazitice (S_{III}).

3. *Adsorbţia izomerilor xilenici pe zeoliţi X schimbaţi cu K^+ şi Ba^{2+}.* Capacitatea de adsorbţie a zeoliţilor X schimbaţi cu K^+ şi Ba^{2+}, pentru izomerii xilenici a fost determinată în condiţii statice, folosind o instalaţie BET cu spirală de cuarţ, iar rezultatele sînt prezentate în tabelul 3. Pentru toate probele se constată o adsorbţie preferenţială pentru *p*-xilen. Cantitatea de *p*-xilen adsorbită variază între 106 şi 158 mg/g şi corespunde capacităţii de saturare a zeolitului NaX_2 (fig. 1, curba 4) la presiunea relativă $p/p_0 = 0-0{,}6$ (106 mg/g), respectiv, $p/p_0 = 1$ (159 mg/g). În toate cazurile, adsorbţia xilenilor se situează în ordinea: *p*-xilen > *o*-xilen > *m*-xilen, după diametrul secţiunii transversale şi polaritatea moleculelor.

Tabelul 3

ADSORBŢIA IZOMERILOR XILENICI PE ZEOLIŢI X SCHIMBAŢI CU K^+ ŞI Ba^{2+}; TEMPERATURA 20°C, PRESIUNEA DE SATURAŢIE, p_0

Zeolitul	Grad de schimb, % (total)	Capacitatea totală de adsorbţie, mg/g			Selectivitate	
		p-xilen	*o*-xilen	*m*-xilen	para/ /orto	para/ /meta
$BaK(Na)X_1$						
A	86,0	123	78	24	1,6	5,1
B	81,0	116	95	80	1,2	1,5
$BaK(Na)X_2$						
C	73,6	106	26	20	4,0	5,3
D	76,0	158	57	54	2,8	2,9
E	85,3	128	86	66	1,5	1,9
F	77,6	132	82	42	1,6	2,9

Tabelul 2

COMPOZIŢIA CHIMICĂ A ZEOLIŢILOR X SCHIMBAŢI CU K^+ ŞI Ba^{2+} ŞI GRADUL DE SCHIMB

Zeolitul	Compoziţia chimică, %						Grad de schimb, %		
	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	BaO	H_2O	Ba^{2+}	K^+	Total
NaX_1	38,1	23,3	14,5	—	—	24,1	—	—	—
A	32,0	21,9	2,0	6,1	20,7	17,3	57,65	28,34	86,0
B	31,9	21,5	2,7	5,4	20,3	18,2	56,55	24,48	81,0
NaX_2	36,1	23,6	14,3	—	—	26,0	—	—	—
C	31,0	20,9	4,3	2,2	26,3	15,3	64,81	8,78	73,6
D	30,8	20,7	3,9	2,5	26,8	15,3	66,03	10,00	76,0
E	32,0	20,5	2,4	9,3	19,5	16,3	48,04	37,25	85,3
F	32,4	21,5	3,7	10,0	15,2	17,2	37,44	40,15	77,6

Cea mai mare capacitate de adsorbție pentru *p*-xilen o prezintă proba *D* (66% Ba^{2+} și 10% K^+), iar cea mai mare selectivitate, proba *C* (64,8% Ba^{2+} și 8,8% K^+), pentru care rapoartele para/orto și para/meta au valorile 4,0 și, respectiv, 5,3. Difuziunea moleculelor xilenilor în interiorul zeolitului depinde de mărimea relativă a moleculelor ce difuzează și de mărimea ferestrelor de acces [19, 21].

Izotermele de adsorbție a xilenilor pe zeoliții X schimbați cu K^+ și Ba^{2+} sînt prezentate în figurile 3 și 4.

După cum se constată, selectivitate mare pentru *p*-xilen prezintă probele de zeoliți în care schimbul $Na^+ \rightleftarrows K^+$ este de 8—10%, iar schimbul $2Na^+ \rightleftarrows Ba^{2+}$ este de 64—66%. În aceste condiții, diametrul feresrelor de acces în interiorul zeolitului a fost redus de la 8—9 Å (în NaX) pînă la o valoare apropiată de diametrul van der Waals al moleculelor de xileni (6,7 Å pentru *p*-xilen și 7,4 Å pentru *o* și *m*-xilen). Cei doi ioni introduși prin schimb au raze ionice aproape identice, dar polarizabilități diferite. În

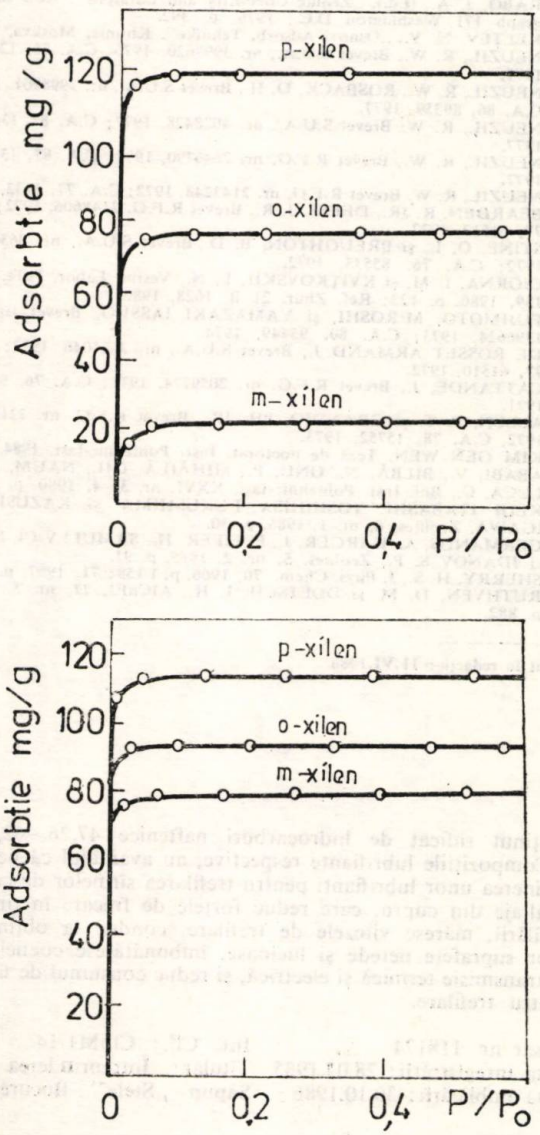
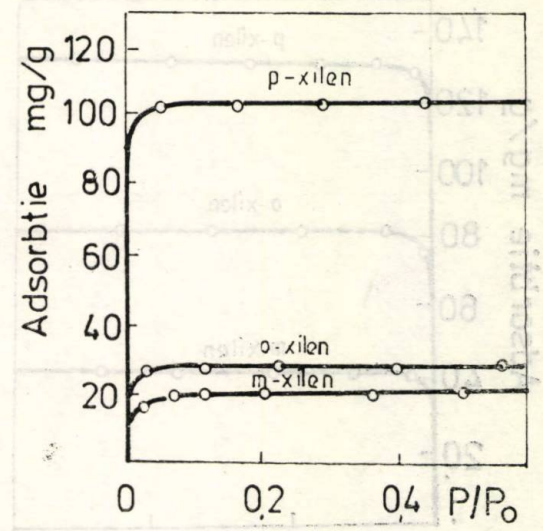
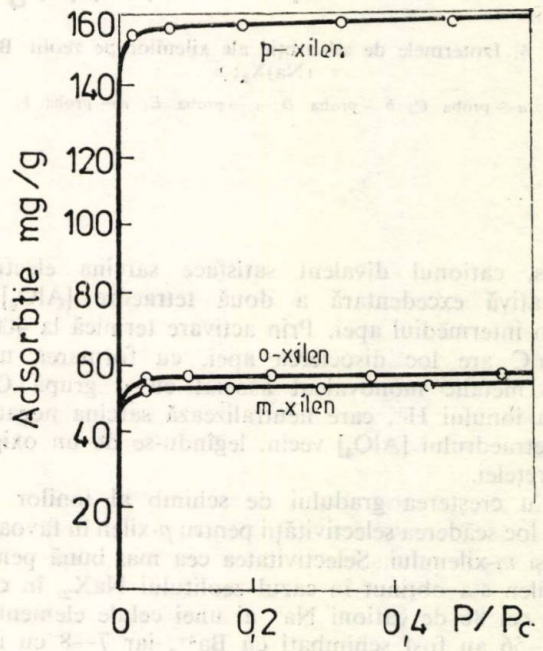
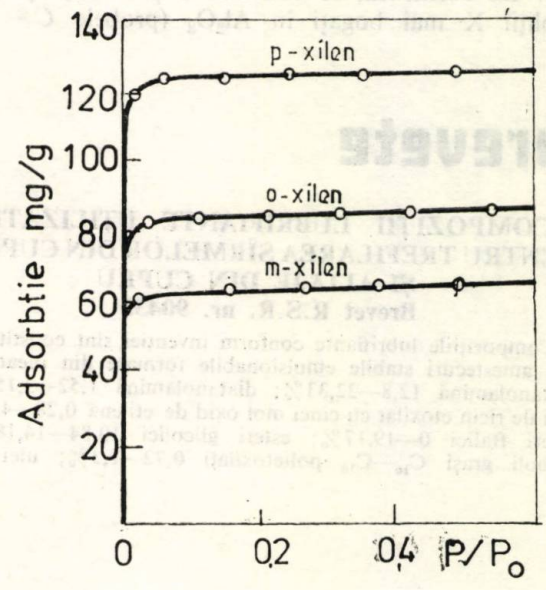


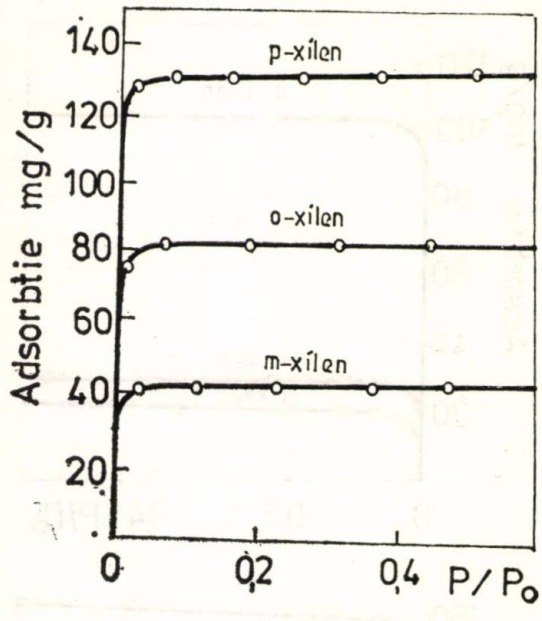
Fig. 3. Izotermele de adsorbție ale xilenilor pe zeolit BaK (Na)X_1:

a — proba *A*; b — proba *B*









d)

Fig. 4. Izotermele de adsorbţie ale xilenilor pe zeolit BAK $(Na)X_2$:

a — proba *C*; *b* — proba *D*; *c* — proba *E*; *d* — proba *F*.

plus, cationul divalent satisface sarcina electrică negativă excedentară a două tetraedre $[AlO_4]$ şi prin intermediul apei. Prin activare termică la 400—500°C are loc disocierea apei, cu formarea unui ion metalic monovalent asociat cu o grupă OH, şi a ionului H^+, care neutralizează sarcina negativă a tetraedrului $[AlO_4]$ vecin, legîndu-se de un oxigen al reţelei.

Cu creşterea gradului de schimb al ionilor K^+ are loc scăderea selectivităţii pentru *p*-xilen în favoarea *o*- şi *m*-xilenului. Selectivitatea cea mai bună pentru *p*-xilen s-a obţinut în cazul zeolitului NaX_2, în care din cei 86 de cationi Na^+ ai unei celule elementare 55—56 au fost schimbaţi cu Ba^{2+}, iar 7—8 cu ioni K^+. De asemenea, se constată o preferinţă pentru zeoliţii X mai bogaţi în Al_2O_3 (probele *C* — *F*).

CONCLUZII

1. Zeoliţii de tip X în forma Na^+ adsorb hidrocarburile aromatice în ordinea: benzen > toluen > *o*-xilen > *p*-xilen > *m*-xilen

Adsorbţia rapidă şi în cantitate mai mare a benzenului faţă de *n*-hexan poate fi explicată pe baza interacţiunii electrostatice dintre electronii Π ai nucleului aromatic şi sarcina pozitivă a cationilor Na^+. Izotermele de adsorbţie, în condiţii statice şi dinamice, sînt de tipul I, cu excepţia *m*-xilenului.

2. Prin schimb ionic dirijat, cu ionii K^+ şi Ba^{2+}, se obţin zeoliţi X capabili să reţină preferenţial *p*-xilenul din amestecul C_8. Un grad de schimb de 8—10% în ioni K^+ şi de 64—66% în ioni Ba^{2+} conduce la o structură cu selectivitate maximă pentru *p*-xilen, pentru care rapoartele para/orto şi para/meta au valorile 4,0, respectiv 5,3.

Bibliografie

1. BRECK. D. W., „Zeolite Molecular Sieves" Wiley Inter-Science, New York, 1974, p. 583.
2. RABO, J. A., (Ed.), „Zeolite Chemistry and Catalysis", ACS Monograph 171 Washington D.C., 1976, p. 392.
3. KELŢEV, N. V., „Osnovi Adsorb. Tehnike". Khimia, Moskva, 1984,
4. NEUZIL, R. W., Brevet S.U.A., nr. 3997620, 1976; C.A. **86**, 120955, 1977.
5. NEUZIL, R. W., ROSBACK, D. H., Brevet S.U.A., nr. 3998901, 1976; C.A. **86**, 89359, 1977.
6. NEUZIL, R. W. Brevet S.U.A., nr. 4028428, 1977; C.A. **87**, 134429, 1977.
7. NEUZIL, R. W., Brevet R.F.G. nr. 2646790, 1977; C.A. **87**, 134423, 1977.
8. NEUZIL, R. W. Brevet R.F.G. nr. 2143248, 1972; C.A. 77, 5132, 1972
9. BEARDEN, R. JR., DEFES, J. R., Brevet R.F.G. 2148606, 1972; C.A **77**, 61512, 1972.
10. STINE, O. L. şi BREUGHTON, B. D., Brevet S.U.A., nr. 3636121, 1972; C.A. **76**, 85533, 1972.
11. CIORNA, I. M. şi KVITKOVSKII, L. N., Vestni. Labor. Polit. Inst. **139**, 1980, p. 123; Ref. Zhur. 21 B, 1628, 1980.
12. FUJIMOTO, MIROSHI, şi YAMAZAKI IASSUO, Brevet japonez 1396624, 1973; C.A. **80**, 95449, 1974.
13. DE ROSSET ARMAND J., Brevet S.U.A., nr. 3665046 1972; C.A. **77**, 61510, 1972.
14. CATTANDE, J., Brevet R.F.G. nr. 2059774, 1971; C.A. **76**, 99700, 1971.
15. ALLEN, P. T. şi GRANDIO, PH. JR., Brevet R.F.G. nr. 2218138, 1972, C.A. **78**, 15752, 1973.
16. KIM GEN WEN. Teză de doctorat. Inst. Politehnic-Iaşi, 1984.
17. ABABI, V., BILBĂ, N., ONU, P., MIHĂILĂ, GH., NAUM, N. şi LUCA, C., Bul. Inst. Politehnic-Iaşi, XXVI, nr. 3—4, 1980, p. 51
18. KEIJI ITABASHI, TOSHIHISA FUKUSHIMA şi KAZUSHIGE IGAWA, Zeolites, 6, nr. 1, 1986, p. 30.
19. GERMANUS, A., KÄRGER, J., PFEIFER, H., SAMULEVICI, N. N. şi JDANOV S. P., Zeolites, 5, nr. 2, 1985, p. 91.
20. SHERRY, H. S., J. Phys. Chem., **70**, 1966, p. 1158; **71**, 1967, p. 780.
21. RUTHVEN, D. M. şi DOETSCH, I. H., AIChEJ, **22**, nr. 5, 1976, p. 882.

Intrat în redacţie: 11.VI.1986

brevete

COMPOZIŢII LUBRIFIANTE UTILIZATE PENTRU TREFILAREA SÎRMELOR DIN CUPRU ŞI ALIAJE DIN CUPRU

Brevet R.S.R. nr. 90435

Compoziţiile lubrifiante conform invenţiei sînt constituite din amestecuri stabile emulsionabile formate din oleat de dietanolamină 12,8—22,33%; diatanolamină 1,52—3,15%; ulei de ricin etoxilat cu cinci mol oxid de etilenă 0,28—4,92; esteri ftalici 0—19,17%; esteri glicolici 10,84—14,18%; alcooli graşi C_{16}—C_{18} polietoxilaţi 0,72—1,3%; ulei cu conţinut ridicat de hidrocarburi naftenice 47,26—62,1%.

Compoziţiile lubrifiante respective, au avantajul că permit obţinerea unor lubrifianţi pentru trefilarea sîrmelor de cupru şi aliaje din cupru, care reduc forţele de frecare în timpul trefilării, măresc vitezele de trefilare, conduc la obţinerea unor suprafeţe netede şi lucioase, îmbunătăţesc coeficienţii de transmisie termică şi electrică, şi reduc consumul de filiere pentru trefilare.

Dosar nr. 118174 Int. Cl³.: CloM1/14
Data înregistrării: 28.03.1985 Titular: Întreprinderea de
Data publicării: 30.10.1986 Săpun „Stela" Bucureşti

RODICA VÎLCU
IOAN GĂINAR
GHEORGHE ANIȚESCU

Al doilea coeficient virial de interacțiune pentru amestecuri binare de gaze

C.Z.: 541.123.2

Al doilea coeficient virial de interacțiune B_{12} este o mărime importantă pentru obținerea unor informații referitoare la natura forțelor care apar între molecule avînd natură chimică diferită. Lucrarea prezintă date experimentale și de calcul pentru B_{12} în sistemele : H_2—N_2, H_2—Ar, H_2—CH_4, H_2—CO_2. Se discută în detaliu reguli de combinare a parametrilor de potențial și aplicarea acestora la calculul lui B_{12} pe baza unui program de calcul.

The second B_{12} virial interaction coefficient is an important value for the obtaining of information refering to the nature of the forces which operate among molecules of different chemical origins. The work presents experimental and calculation data for B_{12} in the systems : H_2—N_2, H_2—Ar, H_2—CH_4, H_2—CO_2. The combination rules of the potential parameters and their application to the calculation of B_{12} based on a computation programme are presented in detail.

Второй вириальный коэффициент взаимодействия B_{12} имеет важное значение для получения сведений о природе сил, возникающих между молекулами различной химической природы. В работе приводятся экспериментальные и расчетные данные для B_{12} в системах: H_2—N_2, H_2—Ar, H_2—CH_4, H_2—CO_2. Детально обсуждаются правила сочетания параметров потенциала и их применение при расчете B_{12} на основе вычислительной программы.

Coeficientul al doilea virial de interacțiune B_{12} a constituit obiectul a numeroase studii, dintre care unele cu caracter monografic [1]. Majoritatea acestor lucrări reprezintă investigații în domeniul presiunilor subatmosferice, măsurătorile în domeniul presiunilor supraatmosferice fiind dificil de abordat [2—5].

Al doilea coeficient virial de interacțiune B_{12} se definește prin relația:

$$B_{12} = 2\pi N \int_0^\infty [1 - \exp.(-\varphi_{12}(r)/kT)]\, r^2 dr \qquad (1)$$

Din examinarea acestei relații rezultă importanța pe care o prezintă determinarea lui B_{12} ca sursă de informații referitoare la interacțiunea dintre moleculele unor specii chimice diferite. Un interes particular îl prezintă calculul acestei mărimi în evaluarea funcțiilor termodinamice asociate echilibrului de fază lichid-vapori. Experiența arată că, în mod uzual, coeficientul virial al amestecurilor, B^M și coeficientul virial de interacțiune B_{12} sînt de același ordin de mărime, astfel încît determinarea corectă a lui B_{12} necesită date experimentale deosebit de exacte, atît pentru gazele pure, cît și pentru amestecuri. La presiuni supraatmosferice (condiții în care se desfășoară importante procese chimice industriale), este necesară detectarea unor variații de presiune de ordinul $1/10^5$ din presiunea statică. Relativ puține experimente, citate în literatura de specialitate, satisfac aceste rigori. Printre acestea se numără și studiile [6, 7].

În principiu, B_{12} se poate calcula prin două metode:

1) Se consideră relația (1) în care:

$$\varphi_{12}(r) = \varepsilon_{12} f(r/\sigma_{12}) \qquad (2)$$

În această relație, φ_{12} reprezintă potențialul de interacțiune dintre moleculele 1 și 2, ε_{12} este energia corespunzătoare la distanța intermoleculară $r = \sigma_{12}$. Se caută apoi reguli de combinare pentru ε_{12} și σ_{12} în corelație cu ε_{11}, ε_{22}, σ_{11} și σ_{22} din potențialele de interacțiune corespunzătoare moleculelor gazelor pure. Se poate obține astfel B_{12} cu ajutorul relațiilor (1) și (2).

2) Se apelează la principiul stărilor corespondente care, pentru un amestec binar, duce la relațiile:

$$B_{12}/V_{cr12} = F(T/T_{cr12}) \qquad (3)$$

$$V_{cr12} = f(\sigma_{12}^3); \quad T_{cr12} = f(\varepsilon_{12}) \qquad (4)$$

în care F este o funcție de aceeași formă pentru toate substanțele considerate, iar prin intermediul σ_{12} și ε_{12} se poate trece la reguli de combinare pentru V_{cr12} și T_{cr12}. Forma funcției F se află din date experimentale.

Prof. dr. doc. ing. RODICA VÎLCJ, dr. chim. IOAN GĂINAR și chim. GHEORGHE ANIȚESCU, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

1. Reguli de combinare a parametrilor de potențial

În acest studiu, s-a utilizat prima metodă de calcul și potențialul de interacțiune Lennard-Jones [6, 12]. În corelație cu acest potențial, s-au folosit 11 reguli de combinare, deduse în principiu în modul următor:

— considerînd forțele de dispersie London, se poate stabili pentru potențialul de atracție $(\varphi_{12})_a$ dintre două molecule relația:

$$(\varphi_{12})_a = -(3/2)\, I_1 I_2 \alpha_1 \alpha_2 / (I_1 + I_2)\, r_{12}^6 \qquad (5)$$

în care $I_{1,2}$ sînt potențialele de ionizare iar $\alpha_{1,2}$ — polarizabilitățile moleculelor 1 și 2. Pentru molecule de aceeași specie, relația (5) se scrie:

$$(\varphi_{12})_a = -(3/4)\, I\alpha^2/r^6 \qquad (6)$$

Dacă se egalează această funcție cu termenul atractiv din potențialul Lennard-Jones, se obține:

$$(3/4)\, I\alpha^2 = 4\varepsilon\sigma^6 \qquad (7)$$

Substituind α_1 și α_2 deduse din relația (7) în relația (5), se obține:

$$(\varphi_{12})_a = -8\,(I_1 I_2)^{1/2}\,(\varepsilon_1\varepsilon_2)^{1/2}\,(\sigma_1\sigma_2)^3 / (I_1 + I_2)\, r_{12}^6 \qquad (8)$$

Egalîndu-se această expresie cu partea atractivă din potențialul Lennard-Jones și făcînd aproximația

$$\sigma_{12} = (\sigma_{11} + \sigma_{22})/2,$$

se obține:

$$\varepsilon_{12} = [2\,(I_1 I_2)^{1/2} / (I_1 + I_2)]\; [2^6 \sigma_{11}^3 \sigma_{22}^3 / (\sigma_{11} + \sigma_{22})^6] \cdot \cdot\, (\varepsilon_{11}\varepsilon_{22})^{1/2} \qquad (9)$$

care constituie relația de bază a regulilor de combinare din potențialul intermolecular. După cum se observă, regula de combinare pentru ε_{12} are un suport teoretic, în timp ce regula corespunzătoare pentru σ_{12} nu are decît o justificare fizică. Regula de combinare Fender-Halsey se obține prin egalarea părții atractive din potențialul Lennard-Jones cu formula Kirkwood-Müller:

Tabelul 1

REGULI DE COMBINARE PENTRU σ_{12}, ȘI ε_{12}

Nr.	σ_{12}	ε_{12}
1	$(\sigma_{11}\cdot\sigma_{22})^{1/2}$	$(\varepsilon_{11}\cdot\varepsilon_{22})^{1/2}$
2	$(\sigma_{11}\cdot\sigma_{22})^{1/2}$	$\dfrac{(\varepsilon_{11}\cdot\varepsilon_{22})^{1/2}\cdot 2(I_1 + I_2)^{1/2}}{I_1 + I_2}$
3	$(\sigma_{11}\cdot\sigma_{22})^{1/2}$	$\dfrac{2\varepsilon_{11}\cdot\varepsilon_{22}}{\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}}$
4	$(\sigma_{11}\cdot\sigma_{22})^{1/2}$	$\dfrac{2\varepsilon_{11}\cdot\varepsilon_{22}\cdot\varkappa_1\cdot\varkappa_2(\sigma_{11}\cdot\sigma_{22})^3}{\varkappa_2^2\cdot\varepsilon_{11}\cdot\sigma_{11}^6 + \varkappa_1^2\cdot\varepsilon_{22}\cdot\sigma_{22}^6}$
5	$(\sigma_{11}\cdot\sigma_{22})^{1/2}$	$\dfrac{2\varepsilon_{11}\cdot\varepsilon_{22}\cdot\alpha_1\cdot\alpha_2(\sigma_{11}\cdot\sigma_{22})^3}{\alpha_2^2\cdot\varepsilon_{11}\cdot\sigma_{11}^6 + \alpha_1^2\cdot\varepsilon_{22}\cdot\sigma_{22}^6}$
6	$\dfrac{1}{2}(\sigma_{11} + \sigma_{22})$	$(\varepsilon_{11}\cdot\varepsilon_{22})^{1/2}$
7	$\dfrac{1}{2}(\sigma_{11} + \sigma_{22})$	$\dfrac{(\varepsilon_{11}\cdot\varepsilon_{22})^{1/2}\cdot 2\cdot(I_1\cdot I_2)^{1/2}\cdot 2^6(\sigma_{11}\cdot\sigma_{22})^3}{(I_1 + I_2)(\sigma_{11} + \sigma_{22})^6}$
8	$\dfrac{1}{2}(\sigma_{11} + \sigma_{22})$	$\dfrac{2\varepsilon_{11}\cdot\varepsilon_{22}}{(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22})}$
9	$\dfrac{1}{2}(\sigma_{11} + \sigma_{22})$	$\dfrac{(\varepsilon_{11}\cdot\varepsilon_{22})^{1/2}\cdot 2^6(\sigma_{11}\cdot\sigma_{22})^3}{(\sigma_{11} + \sigma_{22})^6}$
10	$\dfrac{1}{2}(\sigma_{11} + \sigma_{22})$	$\dfrac{2\varepsilon_{11}\cdot\varepsilon_{22}\cdot\varkappa_1\cdot\varkappa_2(\sigma_{11}\cdot\sigma_{22})^3\cdot 2^6(\sigma_{11}\cdot\sigma_{22})^3}{(\varkappa_2^2\cdot\varepsilon_{11}\cdot\sigma_{11}^6 + \varkappa_1^2\cdot\varepsilon_{22}\cdot\sigma_{22}^6)(\sigma_{11} + \sigma_{22})^6}$
11	$\dfrac{1}{2}(\sigma_{11} + \sigma_{22})$	$\dfrac{2\varepsilon_{11}\cdot\varepsilon_{22}\cdot\alpha_1\cdot\alpha_2(\sigma_{11}\cdot\sigma_{22})^3\cdot 2^6\cdot(\sigma_{11}\cdot\sigma_{22})^3}{(\alpha_2^2\cdot\varepsilon_{11}\cdot\sigma_{11}^6 + \alpha_1^2\cdot\varepsilon_{22}\cdot\sigma_{22}^6)(\sigma_{11} + \sigma_{22})^6}$

$$4\varepsilon_{12}\sigma_{12}^6 / r_{12}^6 = 6\,mc^2\alpha_1\alpha_2 \cdot [(\alpha_1/\varkappa_1) + (\alpha_2/\varkappa_2)]r_{12}^{-6} \quad (10)$$

în care α_1, α_2, χ_1, χ_2 sînt polarizabilităţile şi, respectiv, susceptibilităţile diamagnetice ale moleculelor 1 şi 2. Din relaţia (10) şi din expresiile similare pentru componenţii puri se obţine:

$$\varepsilon_{12} = (2\varepsilon_{11}\varepsilon_{22}/\varkappa_1\varkappa_2)\left[(\varepsilon_{11}\sigma_{11}^6/\varkappa_1^2) + (\varepsilon_{22}\sigma_{22}^6/\varkappa_2^2)\right]^{-1} \cdot \cdot 2\sigma_1\sigma_2/(\sigma_1+\sigma_2)^6 \quad (11)$$

În tabelul 1, se prezintă 11 reguli de combinare pentru σ_{12} şi ε_{12}.

Semnificaţia parametrului σ din relaţiile prezentate în tabelul 1 rezultă din potenţialul Lennard-Jones:

$$\varphi(r) = \varepsilon\,[(\sigma/r)^{12} - 2(\sigma/r)^6] = 4\varepsilon\,[(r_0/r)^{12} - (r_0/r)^6] \quad (12$$

în care r este distanţa intermoleculară, ε este potenţialul de interacţiune la valoarea minimă a funcţiei, σ este valoarea pentru r la acest minim, iar r_0 este valoarea pentru r la care $\varphi(r) = 0$. Între σ şi r_0 există relaţia:

$$\sigma = 2^{1/6} r_0 \quad (13)$$

2. Rezultate şi discuţii

Dacă se integrează relaţia (1), se obţine:

$$B_{12} = (2^{1/2}\pi N\sigma_{12}^3/3)\,(4\varepsilon_{12}/kT)^{1/4} \left[\Gamma(3/4) - (1/4)\sum_{j=1}^{\infty}(4\varepsilon_{12}/kT)^{j/2}(1/j!)\,\Gamma(2j-1)/4\right] \quad (14)$$

în care Γ este funcţia lui Euler, iar j un număr întreg. Pentru rezolvarea ecuaţiei (14) s-a folosit un program de calcul în limbaj FORTRAN. Valorile parametrilor din program sînt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

VALORILE PARAMETRILOR UTILIZAŢI ÎN CALCUL

Gazul	I, eV	$\alpha\cdot10^{24}$, cm^3	$\chi\cdot10^{29}$, ues	ε/k, K	r_0, Å
H_2	13,60	0,79	0,66	29,20	2,87
N_2	15,51	1,76	2,00	95,05	3,70
Ar	—	—	—	119,5	3,82
CH_4	13,16	2,60	2,04	148,9	3,78
CO_2	13,79	2,65	3,32	189,0	4,49

Valorile lui B_{12} obţinute prin calcul sînt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

B_{12} CALCULAT CU ECUAŢIA (14) PENTRU AMESTECURI BINARE DE GAZE

Regula din tabelul 1	B_{12}, cm^3/mol $H_2 + N_2$	B_{12}, cm^3/mol $H_2 + Ar$	B_{12}, cm^3/mol $H_2 + CH_4$	B_{12}, cm^3/mol $H_2 + CO_2$
1	13,07	—	11,87	6,86
2	13,11	—	11,87	6,86
3	15,75	—	15,71	18,43
4	13,59	—	13,21	13,74
5	15,45	—	12,81	20,59
6	13,39	7,23	12,21	7,39
7	14,30	—	13,39	13
8	16,13	—	16,16	19,86
9	14,26	—	13,39	12,99
10	14,76	—	14,67	19,07
11	16,54	—	14,29	25,07

Aceste valori pot fi comparate cu cele obţinute din date experimentale prin metoda variaţiei de volum la amestecare [6, 7]. Acestea din urmă sînt prezentate în tabelul 4.

Tabelul 4

VALORILE EXPERIMENTALE ALE LUI B_{12} PENTRU AMESTECURI BINARE DE GAZE [6, 7]

Sistemul	$H_2 + N_2$	$H_2 + Ar$	$H_2 + CH_4$	$H_2 + CO_2$
B_{12}, cm^3/mol	12	6,38	6,03	−1,13

Din analiza comparativă, reiese că cea mai bună concordanţă în cazul sistemelor studiate se obţine cu regulile 1, 2 şi 6. Sistemul $CO_2 + H_2$ prezintă o dispersie mai mare a valorilor datorită structurii deosebite a CO_2.

Bibliografie

1. MASON, A. şi SPURLING, H., „The Virial Equation of State", Pergamon Press, New York, 1969, p. 135.
2. ZANDBERGEN, P. şi BEENAKKER, M., Physica, 33, 1967, p. 343.
3. KNOBLER, C. M., Rev. Sci. Instr., 38, nr. 2, 1967, p. 184.
4. GOOD, R. J. şi HOPE, C. J., J. Chem. Phys., 55, nr. 1, 1971, p. 111
5. MICHELS, A. şi BOERBOOM, A. J. H., Bull. Soc. Chim. Belg., 62, 1953, a. 119.
6. VÎLCU, R. şi GĂINAR, I., Rev. Roumaine Chim., 19, nr. 7, 1974, p. 1 123.
7. VILCU, R. şi GĂINAR, I., Rev. Roumaine Chim., 22, nr. 6, 1977, p. 827

Intrat în redacţie: 12.VII.1985

GHEORGHE SAMOILĂ
MARIANA DAMIAN

Complexul ternar tetratiocianato-N-zincat (II) de bis-(pentametilpararozanilina)

C.Z.: 54-386:541.123.3

Se prezintă sinteza în mediu apos a complexului ternar ionic, tetratiocianato-N-zincat (II) de bis-(pentametilpararozanilină) şi rezultatele obţinute din studiul prin metode spectrofotometrice al extractului eteric. S-a determinat formula empirică, constanta de stabilitate şi coeficientul molar de extincţie a combinaţiei complexe şi influenţa unor ioni străini.

The synthesis of a tetrathiocyanate-N-zincate (II) ternary ion complex of bis-(pentamethylpararosanyline) and the results obtained from the spectro-photometric study of the ether extract are presented. The empirical formula the stability constant, the extinction molar coefficient of the complex combination and the influence of foreign ions were established.

Описываются синтез в водной среде ионного тройного комплекса тетратиоцианато-N-цинката (II) бис-(пентаметилпарарозанилина) и получение спектрофотометрическим изучением эфирного экстракта результаты. Были определены эмпирическая формула, константа устойчивости и молярный коэффициент экстинкции комплексного соединения, а также влияние некоторых посторонних ионов.

Studiile fizico-chimice ale unui sistem ce conţine în soluţie apoasă ioni de Zn^{2+} şi ioni de SCN^- în concentraţii variabile arată numai prezenţa anionului complex tetratiocianato-N-zincat (II), $[Zn(NCS)_4]^{2-}$, în care ligandul coordinează prin atomul de azot [1].

Prin cuplarea acestuia cu reactivi organici din clasa coloranţilor difenilmetanici şi xantenici, cum ar fi rodamina *B*, rodamina *C* [2], respectiv albastrul de metilen [3], s-au obţinut complecşi ternari extractabili în solvenţi organici.

Pornind de la aceste premise, s-a încercat cuplarea ionului complex tetratiocianato-N-zincat (II) cu clorhidratul de pentametilpararozanilină (CPMPR), în soluţie apoasă, apariţia unui precipitat cristalin, albastru-violet explicînd formarea unui complex ternar ionic. Complexul s-a obţinut prin simpla amestecare a soluţiilor de reactanţi în mediu apos, la temperatură şi în atmosferă obişnuită, la un *p*H neutru sau slab acid.

Precipitatul este insolubil în benzen şi toluen dar solubil în alcool etilic, acetonă, eter etilic, cloroform.

În scopul analizei spectrofotometrice s-a preferat ca solvent de extracţie a complexului ternar din soluţie apoasă eterul etilic, avînd în vedere selectivitatea acestuia pentru combinaţia complexă şi totala sa nemiscibilitate cu apa.

Ing. GHEORGHE SAMOILĂ şi ing. MARIANA DAMIAN, Întreprinderea de Ţevi — Roman.

În spectrul de absorbţie obţinut prin măsurători spectrofotometrice ale extractului eteric în domeniul spectral cuprins între 400 nm şi 700 nm, apare un maxim bine conturat la lungimea de undă $\lambda = 590$ nm (fig. 1).

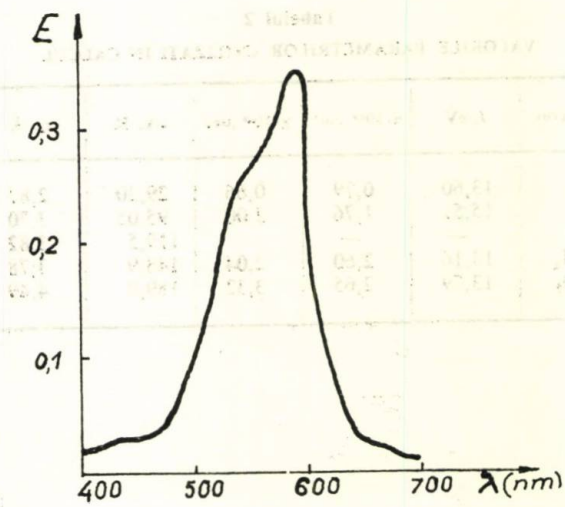


Fig. 1. Spectrul de absorbţie a complexului ternar (cuve de 1 cm).

Folosind metoda Vorsburgh [4], s-a demonstrat că în sistemul $[Zn(NCS)_4]^{2-}$ — (CPMPR) se formează un singur complex. În figura 2, este prezentată aplicarea acestei metode pentru amestecurile de 1:1, 1:2 şi 1:4 $[Zn(NCS)_4]^{2-}$: (CPMPR).

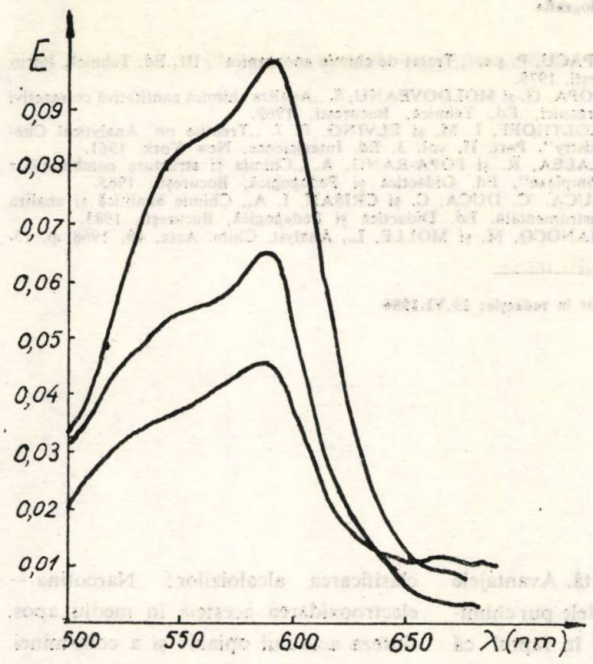


Fig. 2. Variația extincției cu lungimea de undă pentru amestecurile de 1:1; 1:2 și 1:4 $(Zn(NCS)_4)^2$: (CPMRP).

Determinarea formulei empirice a complexului ternar s-a făcut prin măsurători spectrofotometrice de absorbție în vizibil, folosind metoda rapoartelor molare, Yoe și Jones [5]. S-au măsurat extincțiile extractelor eterice dintr-o serie de soluții apoase, în care concentrația anionului complex $[Zn(NCS)_4]^{2-}$ a fost menținută constantă, variindu-se concentrația ligandului, la lungimea de undă $\lambda = 590$ nm. Din reprezentarea grafică a valorilor extincției, în funcție de raportul molar (CPMPR): $[Zn(NCS)_4]^{2-}$, se obțin două drepte a căror intersecție indică raportul de combinare 2,3, respectiv numărul de coordinație $n = 2$ (fig. 3).

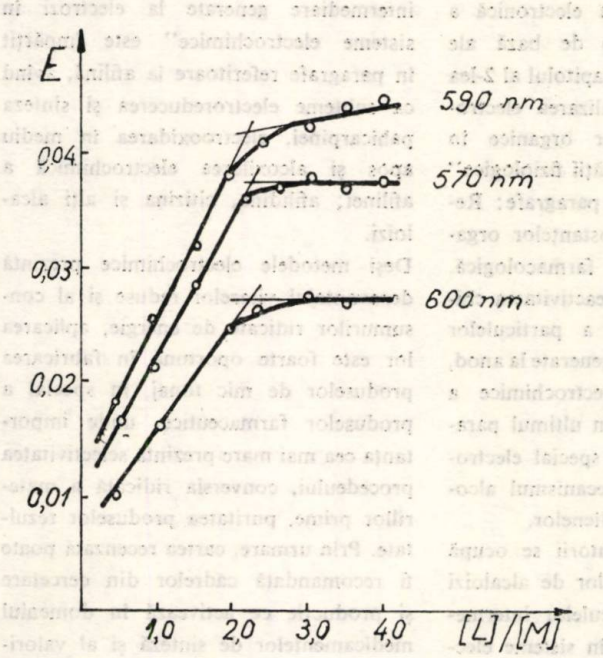


Fig. 3. Determinarea compoziției complexului prin metoda rapoartelor molare (Yoe-Jones).

Această concluzie a fost verificată prin repetarea măsurătorilor și la alte lungimi de undă, cînd poziția punctului de intersecție este independentă de lungimea de undă. Se propune, astfel, formula empirică a complexului: $[Zn(NCS)_4]^{2-}(PMPR)^+_2$, denumit tetratiocianato-N-zincat (II) de bis-[pentametilpararozanilină], (TPMPR).

Constanta de stabilitate a complexului ternar s-a calculat folosind datele obținute prin metoda rapoartelor molare [4] și are valoarea $K_s = 1{,}2 \cdot 10^9$, indicînd o bună stabilitate a combinației complexe.

S-a studiat aplicabilitatea legii Lambert-Beer pentru complexul ternar obținut și s-a constatat că aceasta este respectată în intervalul 0,2—3,2 μg Zn^{2+}/ml de extract (fig. 4).

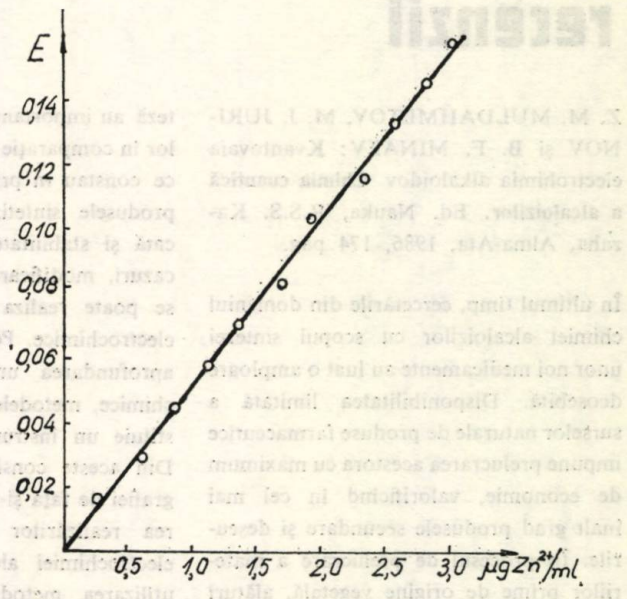


Fig. 4. Verificarea legii Lambert-Beer (cuve de 1 cm, $\lambda = 590$ nm).

Valoarea coeficientului de extincție molară calculat pentru $\lambda = 590$ nm este de $\varepsilon_M = 6{,}31 \cdot 10^3$ $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

În final, s-a calculat interferența [6] a 17 ioni străini: Fe^{3+}, Ag^+, Hg^{2+}, Cu^{2+}, Ba^{2+}, Sn^{2+}, Al^{3+}, Ca^{2+}, Mo^{6+}, Pd^{2+}, Co^{2+}, Zr^{4+}, Ni^{2+}, Tl^{3+}, Cd^{2+}, Sb (V) și W^{6+}. S-a găsit că exercită o influență pozitivă ionii de Hg^{2+} și Cu^{2+} și influență negativă ionii de Ag^+ și W^{6+}. Dintre aceștia, cea mai mare influență o are ionul Hg^{2+}.

CONCLUZII

În cadrul acestei lucrări, se prezintă un nou complex ternar ionic cu zinc, studiat prin metode spectrofotometrice, și anume:

— s-a trasat spectrul de absorbție în domeniul vizibil, stabilindu-se lungimea de undă pentru care extincția prezintă valoarea maximă;

— s-a dedus, folosind metoda Vorsburgh, că în soluțiile cercetate se formează numai o singură combinație;

— s-a determinat raportul de combinare dintre reactanți, folosind metoda rapoartelor molare a lui Yoe și Jones;

— s-a calculat constanta de stabilitate;
— s-a verificat aplicabilitatea legii Lambert-Beer;
— s-a determinat valoarea coeficientului de extincţie molară, ε_M, pentru λ maxim;
— s-a studiat influenţa unor ioni străini (17 cationi).

Combinaţia complexă sintetizată şi studiată în lucrare, prezintă importanţă teoretică şi practică. Importanţa teoretică reiese din faptul că s-a obţinut un nou complex ternar cu zinc, iar importanţa practică reiese din rezultatele obţinute privind proprietăţile analitice.

Bibliografie

1. SPACU, P. ş.a. „Tratat de chimie anorganică", III, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1978.
2. POPA, G. şi MOLDOVEANU, S. „Analiza chimică cantitativă cu reactivi organici, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1969.
3. KOLTHOFF, I. M. şi ELVING, P. J. „Treatise on Analytical Chemistry", Part. II, vol. 3, Ed. Interscience, New York, 1961.
4. RALEA, R. şi POPA-RANG, A. „Chimia şi structura combinaţiilor complexe", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1965.
5. LUCA, C. DUCA, C. şi CRIŞAN, I. A., Chimie analitică şi analiza instrumentală, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983.
6. HANOCQ, M. şi MOLLE, L., Analyst. Chim. Acta, 40, 1968, p. 13.

Intrat în redacţie: 19.VI.1986

recenzii

Z. M. MULDAHMETOV, M. J. JURINOV şi B. F. MINAEV: Kvantovaia electrohimia alkaloidov. **Chimia cuantică a alcaloizilor.** Ed. Nauka, R.S.S. Kazaha, Alma-Ata, 1986, 174 pag.

În ultimul timp, cercetările din domeniul chimiei alcaloizilor cu scopul sintezei unor noi medicamente au luat o amploare deosebită. Disponibilitatea limitată a surselor naturale de produse farmaceutice impune prelucrarea acestora cu maximum de economie, valorificînd în cel mai înalt grad produsele secundare şi deşeurile. În procesul de prelucrare a materiilor prime de origine vegetală, alături de medicamentele cunoscute se extrag şi alte substanţe neutralizate pînă în prezent în practica medicală, printre care şi diverşi alcaloizi. Similitudinea structurală a multora din aceste substanţe cu produsele biologic active cunoscute deschide perspective largi de a le valorifica prin transformarea lor în produse cu utilitate practică, modificîndu-le structurile pe cale sintetică. De exemplu, în procesul de obţinere a morfinei şi papaverinei din mac, rezultă ca deşeuri narcotina, narcotolina, afilina, afilidina, tebaina şi altele, care ar putea servi ca bază pentru sinteza de noi medicamente. Obţinerea rezultatelor pozitive în acest sens, pe lîngă îmbogăţirea arsenalului de medicamente, ar aduce concomitent avantaje multiple, ca: valorificarea superioară a materiilor prime naturale, efect economic sporit şi creare de tehnologii cu cantităţi reduse de deşeuri.

În domeniul modificării structurii alcaloizilor metodele electrochimice de sinteză au importanţă deosebită. Avantajele lor în comparaţie cu metodele pur chimice constau în primul rînd în faptul că produsele sintetizate au puritate ridicată şi stabilitate mai bună. În multe cazuri, modificarea produselor naturale se poate realiza exclusiv prin metode electrochimice. Pe de altă parte, pentru aprofundarea unor probleme electrochimice, metodele chimiei cuantice constituie un instrument deosebit de util. Din aceste considerente autorii monografiei de faţă şi-au pus ca scop descrierea realizărilor recente în domeniul electrochimiei alcaloizilor, obţinute cu utilizarea metodelor chimiei cuantice. Cartea este împărţită în 4 capitole. Primul capitol are un caracter general şi se referă la structura electronică a moleculelor şi modelele de bază ale electrochimiei cuantice. Capitolul al 2-lea este intitulat „Funcţionalizarea electrochimică a combinaţiilor organice în scopul introducerii activităţii fiziologice" şi cuprinde următoarele paragrafe: Relaţii dintre structura substanţelor organice şi activitatea lor farmacologică. Structura electronică şi reactivitatea chimică a moleculelor şi a particulelor intermediare metastabile generate la anod, în cadrul alcoxilării electrochimice a combinaţiilor organice. În ultimul paragraf, se discută în mod special electrooxidarea alcoolilor şi mecanismul alcoxilării electrochimice a dienelor.

În capitolul al 3-lea, autorii se ocupă de reactivitatea moleculelor de alcaloizi izochinolinici şi a particulelor intermediare generate la anod, în sisteme electrochimice. Capitolul este împărţit în paragrafe ca: Proprietăţile generale şi clasificarea alcaloizilor; Narcotina — electrooxidarea acesteia în mediu apos, sinteza acidului opianic şi a cotarminei, ca şi alcoxilarea electrochimică a narcotinei; Tebaina — tratîndu-se în mod special structura electronică şi reactivitatea chimică a moleculelor de tebaină şi de ioni-radicali generaţi la anod la electrooxidare în soluţii apoase; se discută electroliza soluţiilor alcoolice de tebaină. În continuare, paragrafele se referă la alcaloizii salsolină, salsolidină, narcotolină, papaverină şi cotarmină, discutîndu-se oxidarea şi alcoxilarea electrochimică a acestora.

Ultimul capitol „Structura electronică şi reactivitatea chimică a moleculelor de alcaloizi chinolizidinici şi a particulelor intermediare generate la electrozi în sisteme electrochimice" este împărţit în paragrafe referitoare la afilină, avînd ca subteme electroreducerea şi sinteza pahicarpinei, electrooxidarea în mediu apos şi alcoxilarea electrochimică a afilinei; afilidina, citizina şi alţi alcaloizi.

Deşi metodele electrochimice prezintă dezavantajul vitezelor reduse şi al consumurilor ridicate de energie, aplicarea lor este foarte oportună în fabricarea produselor de mic tonaj, în special a produselor farmaceutice, unde importanţa cea mai mare prezintă selectivitatea procedeului, conversia ridicată a materiilor prime, puritatea produselor rezultate. Prin urmare, cartea recenzată poate fi recomandată cadrelor din cercetare şi producţie ce activează în domeniul medicamentelor de sinteză şi al valorificării produselor naturale.

TAMARA AMBRUŞ

ELISABETA VERESS
ELENA HOPÎRTEAN
CORNELIA SAVICI
ALEXANDRU BOKOR

Sticle electrodice de *p*H

I. Elaborarea şi caracterizarea fizică a unor sticle litice

C.Z.: 661.12:546.34

S-a elaborat o serie de sticle electrodice de pH litice pe baza sistemului oxidic SiO_2—Li_2O—BaO—La_2O_3, urmărind influenţa adaosului de 0—4% mol. CeO_2 şi /sau 0—4% mol. TiO_2 asupra unor parametri fizici (densitate, rezistivitate electrică de volum, coeficient de dilatare termică liniară), respectiv, a stabilităţii chimice a acestora. Stabilitatea chimică faţă de apă, acizi, alcalii a fost evaluată prin determinarea flamfotometrică a Li^+ trecut în extractele respective. În cazul stabilităţii hidrolitice, rezultatele au fost comparate cu cele obţinute prin metoda STAS 598—65. Din punctul de vedere al stabilităţii hidrolitice, sticlele litice cu 2% mol. CeO_2 şi 2—4% mol. TiO_2 sau 4% mol. CeO_2 şi 0—4% mol. TiO_2 sînt superioare celorlalte sticle studiate. Stabilitatea chimică faţă de NaOH a crescut semnificativ odată cu creşterea conţinutului de CeO_2 în sticle.

A series of electrode lithic pH glasses were manufactured based on the SiO_2—Li_2O—BaO—La_2O_3 oxydic systems, observing the influence of the 0—4% mole CeO_2 and/or 0—4% mole TiO_2 addition on certain physical parameters (density, electric resistivity, thermal linear dilatation coefficient), and on their chemical stability. The chemical stability to water, acids, alkali was estimated by the flame photochemical test of Li in the respective extracts. In the case of the hydrolitic stability, the results were compared to those obtained by the STAS 598—65 method. From the viewpoint of the hydrolytic stability the 2% mole CeO_2 and 2—4% mole TiO_2 lithic glasses or 4% mole CeO_2 and 0—4% mole TiO_2 are superior to the other studied glasses. The chemical stability to NaOH grew significantly with the growth of the CeO_2 content in the glasses.

Был разработан ряд литиевых электродных стекол для pH на основе окисной системы SiO_2—Li_2O—BaO—La_2O_3 и изучено влияние добавки 0—4% мол. CeO_2 и(или) 0—4% мол. TiO_2 на физические параметры (плотность, объемное электрическое сопротивление, коэффициент линейного термического расширения), соответственно на их химическую стойкость. Химическая стойкость к воде, кислотам, щелочам оценивалась пламфотометрическим определением Li^+, прошедшего в соответствующие экстракты. В случае гидролитической устойчивости результаты сравнивались с полученными методом СТАС 598-65 С точки зрения гидролитической устойчивости литиевые стекла с 2% мол. CeO_2 и 2—4% мол. TiO_2 или 4% мол. CeO_2 и 0—4% мол. TiO_2 более качествены чем другие изученные стекла. Химическая стойкость к NaOH значительно увеличивается с увеличением содержания CeO_2 в стеклах.

Electrodul de sticlă de *p*H-sensibil descoperit în urmă cu 75 de ani constituie şi în prezent mijlocul ideal de determinare exactă a *p*H-ului.

Studiile efectuate asupra electrozilor de sticlă sînt în bună parte orientate spre obţinerea de noi compoziţii de sticlă electrodică. Din rezultatele studiilor efectuate asupra comportării electrodice a unui mare număr de sticle, atît oxidice (silicatice şi nesilicatice), cît şi neoxidice, se constată că numai sistemele pe bază de silicat de sodiu şi de litiu au importanţă practică ca sticle electrodice de *p*H.

Primul electrod de sticlă de *p*H comercializat, Corning 015, este rezultatul studiului sistematic condus de Mac Innes şi Dole asupra sistemului oxidic SiO_2—Na_2O—CaO [1]. Compoziţia de sticlă optimă găsită pentru acest sistem este de 72% mol SiO_2, 22% Na_2O şi 6% mol CaO. Electrozii au un răspuns nernstian faţă de ionii H^+ în intervalul de $pH = 2-9$. În afara acestor valori-limită apare aşa-numita eroare acidă (la $pH < 2$), respectiv eroare alcalină (la $pH > 9$). Rezistenţa electrică relativ redusă a membranei confecţionate din astfel de sticlă a permis utilizarea electrozilor chiar şi cu primele *p*H-metre. Fiabilitatea acestor electrozi nu este prea bună din cauza stabilităţii chimice destul de reduse a sticlei electrodice.

Chim. ELISABETA VERESS, dr. chim. ELENA HOPÎRTEAN, chim. CORNELIA SAVICI şi fiz. ALEXANDRU BOKOR, Institutul de Chimie, Cluj-Napoca.

Comparînd sticla Corning 015 cu sticle în care Na_2O a fost înlocuit cu alţi oxizi alcalini (Li_2O, K_2O, Cs_2O, Rb_2O), Sokolov şi Passinskii [2, 3] au găsit că sticlele litice posedă cele mai bune proprietăţi electrodice: eroare alcalină redusă, stabilitate chimică ridicată şi rezistenţa electrică internă a electrozilor satisfăcătoare. Totuşi, din cauza dificultăţilor tehnologice de prelucrare care apar în cazul utilizării sticlelor de tipul SiO_2-Li_2O-CaO, sticla Corning 015 a rămas mult timp cea mai frecvent utilizată pentru confecţionarea electrozilor de sticlă de *p*H.

Numai progresul în domeniul construcţiei de *p*H-metre a permis comercializarea unor electrozi avînd membrana din sticlă electrodică multicomponentă, cu rezistenţa electrică mult mai mare, pe bază de silicat de litiu. De cele mai multe ori, sistemul oxidic de pornire în obţinerea acestor sticle este SiO_2-Li_2O-BaO, studiat pentru prima dată de Cary şi Baxter [4]. Utilizarea BaO în loc de CaO are drept consecinţă stabilizarea structurală mai bună a sticlei şi creşterea concomitentă a rezistenţei electrice. Electrozii obţinuţi au o eroare alcalină de 0,1 *p*H la *p*H = 13, în prezenţă de ioni de Na^+ de concentraţie 1 M, şi o rezistenţă electrică a membranei de aproximativ 1000 MΩ. Pentru comparaţie, electrozii din sticla Corning 015 în aceleaşi condiţii au rezistenţa electrică cu un ordin de mărime mai scăzută, iar eroarea alcalină este cu un ordin de mărime mai mare.

Avîndu-se în vedere faptul că numai din anumite combinaţii de oxizi rezultă sticle omogene şi cu funcţie electrodică de *p*H corespunzătoare, nu sînt multe posibilităţi de modificare la componenţii majori oxidici ai sticlelor H^+-selective. Alegerea compoziţiei este limitată şi de valorile maxime de rezistenţă electrică internă admise pentru electrozii studiaţi, limită fixată de performanţa *p*H-metrelor uzuale. S-a studiat, prin urmare, efectul adaosului unor mici cantităţi de oxizi la sistemul oxidic de bază, asupra funcţiei electrodice, a rezistenţei electrice şi a stabilităţii chimice a sticlelor obţinute. În acest fel, s-a elaborat prima sticlă electrodică de *p*H modernă, de către Perley [5—9], avînd compoziţia $SiO_2-Li_2O-BaO-La_2O_3-Cs_2O$. Rolul oxizilor adăugaţi la sticla de bază Cary-Baxter este de diminuare a erorii alcaline (La_2O_3 şi Cs_2O) şi de mărire a stabilităţii chimice (La_2O_3).

În prezent, electrozii de sticlă de *p*H se confecţionează preponderent din sticle litice de compoziţie diferită, în funcţie de destinaţie. Sticlele electrodice de *p*H-sensibile silicocalcosodice, depăşite funcţional de sticlele litice, se folosesc de obicei la confecţionarea unor tipuri de electrozi cu destinaţie specială: electrozi capilari, microelectrozi, unele tipuri de electrozi plaţi.

Cu toată superioritatea lor din punctul de vedere al comportării electrodice, sticlele din sistemul SiO_2-Li_2O-BaO prezintă o serie de neajunsuri tehnologice: fluiditate excesivă, tendinţă pronunţată de devitrifiere, diferenţă prea mare a coeficientului de dilatare termică faţă de cel al sticlei folosite la confecţionarea corpului electrodic. Pe lîngă acestea, electrozii obţinuţi din aceste sticle au rezistenţa electrică internă cu aproximativ un ordin de mărime mai mare decît cei din sticle sodice şi viteza de răspuns relativ scăzută la temperatura camerei. Cercetările ulterioare au fost conduse, prin urmare, spre elaborarea unor sticle litice complexe la care parametrii electrodici buni să se păstreze, iar proprietăţile tehnologice să fie cît mai convenabile. Avîndu-se în vedere că realizarea unui electrod care să posede toţi parametrii funcţionali optimi este foarte greu de realizat, au apărut electrozi *p*H-sensibili a căror construcţie şi parametri funcţionali specifici sînt optimizaţi pentru condiţiile de lucru concrete. Astfel, există electrozi de *p*H pentru temperaturi înalte, temperaturi coborîte, presiuni ridicate sau care să funcţioneze în domeniul de *p*H = 0—14 sau în medii cu HF [10—23].

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Reactivi, soluţii, aparatură

Pentru obţinerea sticlelor s-au folosit următorii reactivi de puritate p.a.: SiO_2, Li_2CO_3, BaO, La_2O_3, Na_2CO_3, $CaCO_3$, TiO_2, CeO_2. SiO_2 a fost calcinat la 900°C, timp de 2 ore, pentru pierderea umidităţii.

S-au preparat soluţii de NaOH 0,01 N şi HCl 0,01 N în apă bidistilată; soluţie-stoc de Li^+ şi Ba^{2+} (1000 p.p.m.), din care s-au preparat, prin diluare succesivă, soluţii în intervalul de 0—10 p.p.m. Li^+ şi Ba^{2+}, pentru construirea curbei de calibrare la determinarea flamfotometrică a Li^+ şi Ba^{2+}.

Pentru obţinerea sticlelor şi pentru determinări s-a întrebuinţat următoarea aparatură:

— balanţă analitică, clasa de precizie 1 (0,1 mg);
— etuvă 50 dm^3;
— cuptor de temperaturi înalte;
— picnometru de 50 ml, cu termometru calibrat la 20°C;
— electrometru digital Keithley cu precizia ±5%, în domeniul 10^9-10^{12} Ω;
— dilatometru de tip Leitz-Wetzlar, cu nacelă de cuarţ;
— moară vibratoare cu bile de agat;
— maşină vibratoare pentru site granulometrice;
— microbiuretă de 1 ml, cu precizia ±0,001 ml;
— *p*H-metru tip *p*H-100, cu precizia ±1 mV, respectiv ±0,02 *p*H;
— flamfotometru cu precizia 3%;
— ultratermostat U-10, cu precizia ±0,1°C;
— şubler cu micrometru.

Obţinerea sticlelor

Tehnologia de obţinere a sticlelor este următoarea: amestecul de oxizi, în cantităţile cerute de compoziţia molară, s-a omogenizat bine şi s-a topit în capsulă de platină, în cuptor de temperaturi înalte. Amestecul de materii prime s-a încărcat la temperatura de 1 100°C. Omogenizarea amestecului în timpul topirii se face prin agitare manuală la intervale de 15 min, pe tot intervalul de topire a sticlei

(1 100—1 450°C). Temperatura superioară de topire a sticlei este menţinută timp de 4—5 h, după care urmează procesul de limpezire şi eliminare a bulelor de gaz rezultate. Controlul procesului de topire a sticlei se face prin extragerea din topitură a unor mici eşantioane, care se examinează vizual. Procesul de topire este complet atunci cînd în eşantioane nu mai apar incluziuni solide şi cînd sticla este omogenă din punct de vedere optic (lipsa striurilor şi tensiunilor interne). Limpezirea masei de sticlă se face, de regulă, în decurs de 3—4 h, la temperatura de 1 350°C.

Turnarea în matriţă se face la 1 250°C, temperatură la care sticla este încă suficient de fluidă.

Recoacerea eşantioanelor de sticlă se face conform următorului grafic: se menţin 10—15 min la 850°C (temperatură superioară de recoacere), după care se răcesc cu un gradient de 2—3°/min pînă la 700°C (temperatura inferioară de recoacere), apoi se lasă să se răcească normal în cuptorul de recoacere pînă la 80—100°C.

Caracterizarea sticlelor obţinute

Compoziţiile de sticlă studiate sînt:

— sistemul de referire:

$$SiO_2—Na_2O—CaO \text{ (sticla Na)};$$

— sistemul litic de bază:

$$SiO_2—Li_2O—BaO—La_2O_3;$$

— sistemele litice derivate:

$$SiO_2—Li_2O—BaO—La_2O_3—CeO_2;$$

$$SiO_2—Li_2O—BaO—La_2O_3—TiO_2;$$

$$SiO_2—Li_2O—BaO_3—La_2O_3—CeO_2—TiO_2.$$

Codificarea sticlelor litice după conţinutul de CeO_2 şi TiO_2 este dată în tabelul 1.

Pentru caracterizarea sticlelor obţinute s-au determinat următorii parametri: densitatea, rezistivitatea electrică de volum, coeficientul de dilatare termică liniară, proprietăţile de prelucrare şi stabilitatea chimică în apă, acizi şi alcalii.

Densitatea s-a determinat prin metoda cu picnometrul (STAS 319-66), la 20±0,1°C.

Rezistivitatea electrică de volum s-a determinat folosind discuri de sticlă avînd diametrul de 20 mm şi grosimea de 2 mm, şlefuite plan-paralel pînă la transparenţă perfectă. Pe aceste discuri s-au aplicat şi fixat prin ardere electrozii de lucru şi de gardă din pastă conductibilă de argint. Cablurile de conexiune s-au fixat direct pe straturile de argint cu rol de electrozi. Pentru determinări, probele de sticlă au fost izolate de mediu, în cutie Faraday, prevăzută cu ieşiri pentru cabluri.

Coeficientul de dilatare termică liniară s-a măsurat pe probe cilindrice cu lungimea de 50±5 mm şi de diametrul de 5±1 mm, conform metodei STAS 320-65.

Rezultatele obţinute pentru parametrii fizici enumeraţi sînt cuprinse în tabelul 1, care mai conţine şi comportarea sticlelor la prelucrare în flacără.

Tabelul 1

VARIAŢIA PARAMETRILOR FIZICI ÎN FUNCŢIE DE COMPOZIŢIA STICLEI

Nr. crt.	Sticla: cod	Sticla: compoziţie CeO_2	Sticla: compoziţie TiO_2	Densitate, g/cm³ 20°C	Rezistivitate electrică de volum la 20°C, Ω/cm	Coeficient de dilatare termică liniară α_{20}^{400}	Comportare la prelucrare în flacără
1	Na	—	—	2,45	32		f. bună
2	Li 1	0	0	2,87	72	$9,79\ 10^{-6}$	potrivită
3	Li 2	0	2	2,93	60	$9,61\ 10^{-6}$	bună
4	Li 3	2	0	2,99	110	$10,34\ 10^{-6}$	bună
5	Li 4	2	2	3,04	90	$10,48\ 10^{-6}$	bună
6	Li 5	2	4	3,07	72	$10,21\ 10^{-6}$	potrivită
7	Li 6	4	0	3,09	135	$11,19\ 10^{-6}$	bună
8	Li 7	4	2	3,13	122	$11,06\ 10^{-6}$	potrivită
9	Li 8	4	4	3,14	119	$10,94\ 10^{-6}$	potrivită

Stabilitatea chimică a sticlelor s-a determinat atît faţă de apă, cît şi în acizi şi alcalii.

Conform STAS 598-65, stabilitatea chimică faţă de apă se determină pe probe de griş de sticlă de granulaţie definită, prin titrarea cu HCl 0,01 N a alcalinităţii totale a extractului în apă bidistilată, după o fierbere în volum închis timp de o oră, şi se exprimă în ml HCl consumat/g sticlă. Stabilitatea chimică faţă de acizi, respectiv faţă de alcalii se determină pe probe de sticlă cu o geometrie regulată, cu suprafaţa mare (400±40 cm², respectiv 10—15 cm²) şi se exprimă în pierdere totală de masă, mg/dm² probă. Pregătirea probelor pentru determinarea stabilităţii chimice faţă de acizi şi alcalii este greoaie, cere cantităţi mari de sticlă şi vas de reacţie special.

În această lucrare se prezintă o nouă modalitate de exprimare a stabilităţii chimice faţă de apă, acizi, alcalii, bazată pe determinarea flamfotometrică a Li^+ şi Ba^{2+} din extractele corespunzătoare obţinute pe probe de griş de sticlă. Rezultatele obţinute flamfotometric au fost verificate prin compararea lor în cazul extractului apos cu cele obţinute prin metoda STAS pe acelaşi extract.

Extractele în apă, NaOH 0,01 N şi HCl 0,01 N s-au obţinut în felul următor: din grişul de sticlă de granulaţie controlată, spălat de trei ori cu apă distilată, de trei ori cu alcool etilic, uscat în etuvă la 120°C şi răcit, s-au cîntărit la balanţa analitică probe de 1 g, la care s-au adăugat 25 ml soluţie pentru extracţie şi s-au ţinut în baia de apă la fierbere timp de două ore, probele aflîndu-se în flacoane Erlenmeyer cu dop rodat. În funcţie de agentul corosiv, s-au utilizat fracţiuni diferite de griş de sticlă. În cazul apei bidistilate, granulaţia grişului a fost cea prevăzută de STAS 598—65, de 0,3—0,5 mm; pentru HCl 0,01 N s-a folosit fracţiunea de 0,5—1 mm, iar pentru NaOH 0,01 N, cea de 1—1,5 mm.

Pentru determinarea stabilităţii hidrolitice conform STAS s-au titrat cu HCl 0,01 N probe de 10 ml din extractul apos, în prezenţă de roşu de metil sau electrod de sticlă de *p*H. Este de preferat titrarea potenţiometrică, deoarece titrarea în prezenţă de indicator are virajul trenant, în special în cazul sticlelor sodice. Rezultatele obţinute pentru stabilitatea hidrolitică, conform metodei STAS, sînt date în tabelul 2.

Tabelul 2

TITRAREA ALCALINITĂȚII TOTALE

Nr. crt.	Sticla	Consumul total de HCl 0,01 N, ml	*Dispersia mediei de selecție $s_{\bar{x}}$	*Eroarea relativă $s_{\bar{x}}$, %
1	Na	5,720	0,1005	1,76
2	Li 1	0,820	0,0095	1,16
3	Li 2	0,818	0,0026	0,32
4	Li 3	0,770	0,0075	0,98
5	Li 4	0,679	0,0109	1,61
6	Li 5	0,676	0,0073	1,08
7	Li 6	0,693	0,0363	5,23
8	Li 7	0,705	0,0268	3,80
9	Li 8	0,720	0,0212	2,95
10	Martor	0,303	0,0074	2,45

* Calculate conform [24].

Stabilitatea chimică s-a corelat cu cantitatea de Li^+ și Ba^{2+} trecută din sticlă în soluție, determinată flamfotometric la lungimea de undă $\lambda = 671{,}1$ nm și deschiderea fantei $d = 100$ μ în cazul Li^+, respectiv 553,5 nm și 200 μ în cazul Ba^{2+}, lucrînd la tensiunea $U = 700$ V și cu un timp de integrare de 6 s.

Datele curbei de calibrare pentru determinarea flamfotometrică a Li^+ sînt trecute în tabelul 3, iar rezultatele experimentale obținute pentru probele de sticlă, în tabelul 4.

Tabelul 5 cuprinde cantitatea de Li^+ (p.p.m.) rezultată din datele din tabelele 3 și 4 și datele comparative pentru stabilitatea hidrolitică, obținute direct prin metoda STAS, respectiv calculate prin convertirea în ml HCl 0,01 N consumat/g sticlă a cantității de Li^+ determinate flamfotometric în același extract.

S-a determinat flamfotometric și Ba^{2+} din extracte, obținîndu-se cantități sub 0,5 p.p.m., ceea ce intră în limita erorilor experimentale; deci, Ba^{2+} nu are aport semnificativ la alcalinitatea totală titrată (metoda STAS).

Din datele din tabelul 5 rezultă o bună concordanță a datelor referitoare la stabilitatea hidroli-

Tabelul 3

DATELE CURBEI DE CALIBRARE PENTRU DETERMINAREA FLAMFOTOMETRICĂ A Li^+

Nr. crt.	Nivel de concentrație, p.p.m.	Valori experimentale, mV						Valoare medie, mV	$s_{\bar{x}}$	$s_{\bar{x}}$, %
1	2	125	129	129	128	129	129	128	0,7	0,69
2	4	242	239	238	240	234	239	239	1,1	0,65
3	6	342	342	344	342	343	342	343	0,9	0,37
4	8	423	429	421	424	424	423	424	1,3	0,43
5	10	502	500	497	498	496	489	498	2,6	0,73

Tabelul 4

REZULTATELE DETERMINĂRII FLAMFOTOMETRICE A Li^+ ÎN EXTRACTE DE STICLĂ

Nr. crt.	Sticla	H_2O			NaOH			HCl		
		E^*, mV	$s_{\bar{x}}$	$s_{\bar{x}}$, %	E^*, mV	$s_{\bar{x}}$	$s_{\bar{x}}$, %	E^*, mV	$s_{\bar{x}}$	$s_{\bar{x}}$, %
1	Li 1	220	0,9	0,41	304	15,4	5,05	174	3,2	1,83
2	Li 2	208	1,7	0,83	289	12,7	4,39	169	1,7	1,02
3	Li 3	213	5,6	2,61	213	9,1	4,29	161	0,9	0,57
4	Li 4	158	8,5	5,40	169	1,0	0,59	146	1,0	0,68
5	Li 5	185	2,6	1,42	200	3,2	1,60	165	2,6	1,59
6	Li 6	173	4,9	2,82	149	4,6	3,10	154	3,2	2,07
7	Li 7	160	8,7	5,43	152	1,0	0,66	164	1,2	0,70
8	Li 8	160	4,0	2,50	157	2,3	1,47	151	1,5	0,97

* Medie a patru determinări.

Tabelul 5

STABILITATE CHIMICĂ

Nr. crt.	Sticla	Cantitatea de Li+ determinată flamfotometric p.p.m.			HCl 0,01 N consumat, ml/g sticlă		*Clasa de stabilitate
		H_2O	NaOH	HCl	*titrat	**calculat	
1	Li 1	3,7±0,02	5,3±0,27	2,9±0,05	0,517±0,017	0,534±0,002	3
2	Li 2	3,5±0,03	5,0±0,22	2,8±0,03	0,515±0,010	0,500±0,004	3
3	Li 3	3,0±0,08	3,3±0,14	2,6±0,02	0,467±0,015	0,434±0,011	3
4	Li 4	2,6±0,14	2,8±0,02	2,3±0,02	0,376±0,018	0,379±0,020	3
5	Li 5	2,8±0,04	2,2±0,05	2,7±0,04	0,373±0,015	0,411±0,006	3
6	Li 6	2,8±0,08	2,4±0,07	2,5±0,05	0,390±0,044	0,407±0,011	3
7	Li 7	2,6±0,14	2,5±0,02	2,7±0,02	0,402±0,034	0,380±0,021	3
8	Li 8	2,9±0,07	2,6±0,04	2,5±0,02	0,417±0,029	0,417±0,010	3
9	Na			—	5,417±0,108		5

* Determinat conform STAS cu corecția de probă-martor.
** Calculat din cantitățile de Li+ determinate flamfotometric.

tică obținute prin cele două metode, ceea ce permite folosirea metodei flamfotometrice și pentru estimarea stabilității în extracte acide și bazice, prin determinarea Li^+.

INTERPRETAREA REZULTATELOR OBȚINUTE

Din corelarea compoziției sticlelor litice studiate cu *parametrii fizici* urmăriți: densitatea, rezistivitatea electrică de volum și coeficientul de dilatare termică (tabelul 1) rezultă următoarele:

— Adaosul de 0—4% mol CeO_2 la sticle cu conținut constant de 0, 2, 4% mol TiO_2 duce la creșterea densității sticlei, a rezistivității electrice de volum și a coeficientului de dilatare termică liniară. O cantitate de TiO_2 de pînă la 4% mol. nu influențează practic efectele amintite.

— Pe sticle cu conținut constant de CeO_2 s-a constatat că adaosul crescînd de TiO_2 are un efect de scădere ușoară a rezistivității electrice de volum și a coeficientului de dilatare termică liniară. Efectul de creștere a densității este mult mai mic, comparativ cu cel al CeO_2.

— Din punctul de vedere al coeficientului de dilatare termică, se consideră optime sticlele cu un conținut de 0—2% mol. CeO_2 și 0—2% mol. TiO_2 (Li 1 — Li 5), pentru care diferența față de coeficientul de dilatare termică liniară al sticlei de plumb din corpul de electrod ($\alpha_{20}^{400} = 9{,}32 \cdot 10^{-6}$) nu depășește 10%, aceasta fiind condiția tehnologică de compatibilitate la sudură a două sticle.

Referitor la *stabilitatea chimică* (tabelul 5) se constată, în primul rînd, că toate sticlele litice studiate au stabilitatea hidrolitică cu două clase mai ridicată decît sticla sodică de referință. Din valorile efective ale consumului de HCl 0,01 N/g sticlă, rezultă că sticlele litice cu 2% mol. CeO_2 și 2—4% mol. TiO_2 sau 4% mol. CeO_2 și 0—4% mol. TiO_2 (Li 4 — Li 8) sînt superioare sticlei litice de bază, care nu conține nici unul din acești oxizi (Li 1), sau acelora are conțin 2% mol numai din unul din aceștia (Li 2 și Li 3). Deci, pentru o stabilitate hidrolitică ridicată este favorizantă prezența ambilor oxizi sau a CeO_2 singur în cantitate mare.

Stabilitatea chimică a sticlelor litice în HCl 0,01 N, reflectată de conținutul de Li^+ determinat flamfotometric, se poate considera practic aceeași. În schimb, datele obținute pentru extractul în NaOH 0,01 N indică o creștere semnificativă a stabilității chimice determinată aproape în întregime de creșterea conținutului de CeO_2. Un conținut de 2% mol. CeO_2 în sticlele litice avînd între 0—4% mol. TiO_2 determină o creștere pronunțată și aproape egală a stabilității chimice: cantitatea de Li^+ din extract scade de la aproximativ 5 p.p.m. (în cazul sticlelor fără CeO_2:Li 1 și Li 2) la aproximativ 3 p.p.m. (sticlele Li 3, Li 4 și Li 5). Creșterea în continuare a conținutului de CeO_2 la 4% mol. are efect asemănător însă mult mai redus (sticlele Li 8, Li 7 și Li 6). Este interesant de constatat că aceste sticle au cea mai bună stabilitate chimică, în toate cele trei medii (apă, acizi, alcalii).

Dacă se compară comportarea celorlalte sticle în medii diferite, se poate observa că sticlele Li 3, Li 4 și Li 5 cu 2% mol. CeO_2 și 0—4% mol. TiO_2 prezintă o stabilitate chimică mai slabă în NaOH decît în HCl sau H_2O. Scăderea stabilității chimice în NaOH și chiar în apă este, însă, mult mai pronunțată în cazul sticlelor fără CeO_2 (Li 1 și Li 2).

Dacă s-ar cunoaște modul în care se corelează parametrii fizici și stabilitatea chimică cu compoziția sticlelor, ar fi relativ ușoară elaborarea unor sticle de compoziție convenabilă. Modificarea compoziției în așa fel încît să se obțină sticle cu caracteristici optime este, însă, limitată de proprietățile de prelucrare a sticlelor obținute și de tendința lor de cristalizare. Astfel, un conținut de CeO_2 singur pînă la 4% mol. sau de TiO_2 singur pînă la 2% mol. îmbunătățește proprietățile de prelucrare a sticlelor, dar în sticlele cu 2% mol. CeO_2 se recomandă ca conținutul de TiO_2 să nu depășească 2% mol, iar calitățile de prelucrare a sticlei cu 4% mol. CeO_2 scad chiar la un adaos de 2% mol TiO_2.

Prin urmare, dacă se confruntă datele obținute pentru caracteristicile fizice și chimice ale sistemului de sticlă studiat cu calitățile de prelucrare, rezultă că, deși din punctul de vedere al rezistivității electrice de volum și al coeficientului de dilatare termică liniară, cea mai bună este sticla Li 2 (cu 2% mol. TiO_2) și cu toate că din punctul de vedere al stabilității chimice în toate cele trei medii de atac sînt optime sticlele Li 6, Li 7 și Li 8 (cu 4% mol. CeO_2 și 0—4% mol. TiO_2), sticla care se comportă cel mai bine în ceea ce privește toate caracteristicile studiate, precum și în privința proprietăților de prelucrare este sticla Li 4 (cu 2% mol. CeO_2 și 2% mol. TiO_2).

Bibliografie

1. MAC INNES, D. A. și DOLE, M., J. Amer. Chem. Soc., **52**, 1930, p. 29
2. SOKOLOV, S. I. și PASSINSKII, A. H., Zh. Fiz. Khim., **3**, 1932, p. 131.
3. SOKOLOV, S. I. și PASSINSKII, A. H., Z. Phisik, Chem., (Leipzig), A **160**, 1932, p. 366.
4. CARY, H. H. și BAXTER, W. P., Brevet S.U.A. nr. 2462843, 1949.
5. PERLEY, G. A., Anal. Chem., **21**, 1949, p. 391, și 394.
6. PERLEY, G. A., Brevet Anglia nr. 574029, 1945.
7. PERLEY, G. A., Brevet S.U.A. nr. 2444845, 1948.
8. PERLEY, G. A., Brevet S.U.A. nr. 2497235, 1950.
9. ECKFELDT, L. A. și PERLEY, G. A., J. Electrochem. Soc., **98**, 1951, p. 37.
10. SCHWABE, K., Brevet R.D.G. nr. 974398, 1953.
11. SIEMENS & HALSKE AG, Brevet R.D.G. nr. 923221, 1955.
12. VAN DEN BERG, L. Anal. Chem.. **32**, 1960, p. 628.
13. FIEHN, G., Chem. Tech., (Berlin), **16**, nr. 6, 1964, p. 369.
14. HORN, G., JACOB, H. E. și LEIPOLD, W., Chem. Tech. (Berlin). **16**, nr .. 11964, p. 48.
15. ARTHUR, E. P. și NOLAN, R. W., Brevet Franța nr. 1393974, 1965
16. VAN DEN BERG, L., Cryobiology, **3**, nr. 3, 1966, p. 326.
17. ARTHUR, E. P. și NOLAN, R. W., Brevet S.U.A. nr. 3238050, 1966.
18. KROVAK, P., Brevet R.S.C. nr. 128473, 1968.
19. BEN-YAAKOV, SH., KAPLAN, I. R., Rev. Sci. Instrum., **39**, nr. 8, 1968, p. 1 133.
20. BEN-YAAKOV, SH. și KAPLAN, I. R., Brevet S.U.A. nr. 3652439, 1972.
21. AKAZAWA, T., Brevet S.U.A. nr. 3713992, 1973.
22. LARROQUE, CH., MAURET, P., BALNY, C. și DOUZON, P., Anal. Biochem., **73**, nr. 1, 1976, p. 9.
23. SHULTS, M. M., ERSKOV, O. S., LEPNEV, G. P., GREKOVICH, T.M., SERGEEV, A. S., Zh. Prikl. Khim., (Leningrad), **52**, nr. 1, 1979, p. 2 487.
24. CEAUȘESCU, D. „Utilizarea statisticii matematice în chimia analitică", Ed. Tehnică, București, 1982.

Intrat în redacție: 18.III.1986

OCTAVIAN FLOAREA
MIHAELA MIHAI

Transferul de masă de la un lichid în curgere vîscoasă la o picătură sferică

I. Regim staţionar

C.Z.: 66.012.2:532.135

Modelul matematic al transferului de masă de la un lichid în curgere vîscoasă la o picătură sferică, propus şi soluţionat în lucrare, este alcătuit din sistemul de ecuaţii cu derivate parţiale, care descriu cîmpul de viteze din interiorul şi exteriorul picăturii şi cîmpul de concentraţie din interiorul acesteia. Metoda de integrare utilizată permite soluţionarea sub formă completă a ecuaţiei de transfer de masă. Rezultatele obţinute, în concordanţă cu alte date din literatură, confirmă corectitudinea ipotezelor utilizate în formularea modelului şi a metodei de calcul.

A mathematical model of the mass transfer from a viscous flow liquid to a spherical droplet is given based on the partial differentiation equation system describing the velocity field within and without the droplet and the concentration field inside it. The integration method used allows the overall solving of the mass transfer equation. The results agree with the hypotheses on which the calculation model and method are based.

Математическая модель массопередачи от вязкотекущей жидкости к сферической капле, предложенная и разрешенная в работе, состоит из системы уравнений с частными производными, описывающих поле скоростей внутри и вне капли и поле концентрации внутри её. Использованный метод интегрирования позволяет решить в полном виде уравнение массопередачи. Полученные результаты, совпадающие с литературными данными, подтверждают правильность применяемых при формулировке модели гипотез и расчетного метода.

Multiplele aplicaţii ale sistemelor disperse în operaţii de transfer specifice chimiei au impulsionat cercetarea teoretică şi experimentală, concretizînd-o într-un bogat material documentar şi în realizări industriale remarcabile. Analiza lucrărilor publicate în ultimii 30 de ani oglindeşte efortul depus şi progresul realizat în formularea teoretică şi în alegerea şi adoptarea tehnicilor experimentale pentru soluţionarea diferitelor aspecte industriale şi cîmpul de cercetare deschis, invitînd la elaborarea şi dezvoltarea modelelor cît mai apropiate de realitate ale transferului de proprietate în sisteme disperse. Pe această linie se înscrie şi lucrarea de faţă, propunînd şi soluţionînd numeric un model matematic privind transferul de masă de la un lichid în curgere vîscoasă la o picătură sferică.

O parte din lucrările publicate se ocupă de integrarea analitică a ecuaţiilor de transfer de masă.

Principalele ipoteze de lucru acceptate în formularea modelului matematic sînt: concentraţia uniformă a componentului difuzabil la interfaţă, rezistenţa nulă a interfeţei la transferul de masă şi coeficient de difuziune moleculară constant în procesul de transfer de masă în regim nestaţionar în picătură.

Prof. dr. ing. OCTAVIAN FLOAREA şi dr. ing. MIHAELA MIHAI, Institutul Politehnic — Bucureşti, Facultatea de Tehnologie Chimică.

Soluţii analitice s-au obţinut în condiţii extreme, adică la viteze relative foarte mici între faze ($Re \leqslant 1$) şi viteze foarte mari ale fazelor.

Prima lucrare pe această temă, a fost elaborată de Grober [1] care în termenii eficienţei E obţine următoarea expresie analitică pentru caracterizarea transferului de masă într-o picătură sferică fără circulaţie internă şi cu rezistenţa la transferul de masă înglobată în faza dispersă:

$$E = 1 - 6 \sum_{n=1}^{\infty} B_n \exp\left(-\lambda_n^2 \frac{D \cdot t}{d^2}\right) \qquad (1)$$

Mărimile B_n şi λ_n sînt prezentate tabelat de autor, în funcţie de valoarea criteriului Sherwood.

Newman [2] rezolvă aceeaşi problemă fără să ia în considerare rezistanţa la transferul de masă a fazei continue, obţinînd pentru eficienţă expresia:

$$E = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{n^2 \cdot \pi^2 \cdot D \cdot t}{d^2}\right) \qquad (2)$$

În regim staţionar, Garner şi Suckling [16] propun următoarea relaţie pentru caracterizarea cantitativă a transferului de masă în picături fără circulaţie internă:

$$Sh = 2 + 0{,}95\ Re^{0,5}\ Sc^{0,33} \qquad (3)$$

Kronig şi Brink [3] extind modelul Newman la picăturile cu circulaţie internă, folosind un profil de viteză Hadamard — Rybczynski şi obţin expresia:

$$E = 1 - \frac{3}{8} \sum_{n=1}^{\infty} B_n^2 \exp\left(-\lambda_n \frac{16 \cdot D \cdot t}{d^2}\right), \quad (4)$$

model completat de Elzinga şi Banchero [4] prin considerarea unei rezistenţe finite la transferul de masă a fazei continue, ajungînd la aceeaşi expresie analitică, dar cu valori diferite ale mărimilor λ_n şi B_n.

La viteze relative mari ale celor două faze, Handlos şi Baron [5] propun următoarea expresie a eficienţei, dedusă pe baza unui model de circulaţie radială în picătură:

$$E = 1 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} B_n \exp\left(-\frac{16 \lambda_n \cdot D \cdot t \cdot Pe}{2\,048\, d^2}\right) \quad (5)$$

Modelul Handlos şi Baron este reluat şi completat în lucrarea lui Olander [18], iar Calderbank şi Korchinschi [6] înlocuiesc coeficientul de difuziune moleculară din acest model cu un coeficient conectant cu un factor de amplificare. Ideea factorului de amplificare este reluată de Vermeulen [7], care propune următoarea relaţie de calcul al eficienţei:

$$E = 1 - \frac{3}{8} \sum_{n=1}^{\infty} B_n^2 \exp\left(-\frac{64 \lambda_n \cdot D \cdot t}{d^2}\right) \quad (6)$$

Johnson şi Hamielec [8] propun o relaţie de calcul pentru factorul de amplificare, în scopul unificării diferitelor modele, relaţie care se verifică experimental pentru valori mici ale criteriului Reynolds în cazul modelului Kroning şi Brink şi pentru valori mari ale criteriului Reynolds pentru modelul Handlos — Baron.

Marsh şi Heideger [17], pe baza modelului fizic sugerat de Handlos şi Baron, obţin următoarea relaţie de calcul al coeficientului momentan de transfer de masă:

$$k = \frac{4 \pi a b D c_0}{\delta} + \frac{4}{3} \cdot \frac{\pi_a^2 \delta c_0}{t_c} - \frac{8 a^2 \delta c_0}{\pi t_c} \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{n^2} \cdot e^{-\frac{\pi^2 n^2 \cdot D \cdot t}{\delta^2}} \quad (7)$$

Korchinschy şi Cruz-Pinto [22] propun următoarea relaţie pentru coeficientul momentan de transfer de masă, dedusă cu un plus de acurateţe, pornind de la exprimarea Handlos şi Baron:

$$k = \frac{2 \pi^2 \cdot D}{3d} \frac{\sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{4 n^2 \pi^2 \cdot D \cdot t}{d^2 v_d}\right)}{\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{4 n^2 \pi \cdot D \cdot t}{d^2 \cdot v_d}\right)} \quad (8)$$

Lucrările [3, 5, 6, 9—15, 18, 20—22] studiază experimental influenţa circulaţiei interne din picătură asupra cantităţii de substanţă transferată. Se constată că circulaţia indusă în picătură de viteza fazei continue amplifică cu 80—130% coeficientul de transfer de masă calculat pentru picătura fără circulaţia internă.

În această lucrare, modelul matematic al transferului de masă de la mediu continuu în curgere vîscoasă la o picătură sferică se formulează acceptînd următoarele ipoteze de lucru:

— rezistenţa la transferul de masă este înglobată numai în picătură;

— concentraţia la interfaţă este constantă;

— convecţia naturală se neglijează;

— picătura sferică expune întreaga suprafaţă la transferul de masă;

— mişcarea în picătură este simetrică după axa τ;

— transferul de masă se desfăşoară cu fluxuri mici de substanţă.

În aceste condiţii, modelul matematic format din ecuaţiile curgerii, scrise pentru ambele faze, şi ecuaţia de transfer de masă, scrisă numai pentru faza dispersă, se soluţionează astfel: se obţine o soluţie a ecuaţiilor curgerii, care se înlocuieşte în ecuaţia de transfer de masă.

Ecuaţiile se scriu în coordonate sferice; mişcarea indusă în picătură de lichidul fazei continue măreşte ponderea termenului convectiv din ecuaţiile de transfer şi impune soluţionarea unei ecuaţii complete.

Soluţii ale ecuaţiilor curgerii în picătură

Mişcarea lichidului în picătură este dependentă de viteza fazei continue. Modelul matematic pentru cîmpul de viteze cuprinde sistemul de ecuaţii care descriu curgerea lichidului în picătură, în exteriorul ei şi relaţiile de racord la interfaţă. În regim staţionar, în curgere vîscoasă, Hill [24], la sfîrşitul secolului trecut, propunea o soluţie analitică a acestei probleme, dar verificările experimentale ulterioare au găsit-o necorespunzătoare. O soluţie care a obţinut adeziunea cercetărilor este soluţia Hadamard-Rybczynski [25, 26].

$$\psi(r, \theta) = \frac{r^2 \sin^2 \theta}{4(1 + k)} (1 - r^2) \quad (9)$$

Aceasta se verifică experimental numai pentru substanţe pure. Pentru sistemele „contaminate", impurităţile se acumulează în zone preferenţiale la interfaţă (de obicei, în spatele picăturii), modifică tensiunea superficială în această zonă şi, în consecinţă, blochează mişcarea din picătură în zona frontală şi o accelerează în zona posterioară, avînd ca efect formarea unei calote imobile frontale şi o coborîre a centrului de simetrie al mişcării toroidale din picătură. Acest fenomen este prezentat în literatură prin imagini fotografice. În figura 1, se prezintă o comparaţie între rezultatele soluţiei Hill şi Hadamard — Rybczynski.

Simplitatea soluţiei Hadamard — Rybczynski complexitatea mişcării pe care o descrie şi verificarea experimentală pe care o suportă a entuziasmat cercetătorii din acest domeniu, entuziasm care a generat şi analiza care urmează. În acest scop s-a construit un program de calcul al cîmpului de viteze din interiorul şi exteriorul picăturii şi s-a testat influenţa proprietăţilor fizice ale celor două faze asupra hidrodinamicii sistemului. Reprezentarea grafică, din figura 2, a variaţiei componentelor vitezei: radială V_R şi tangenţială v_θ pe direcţia radială demonstrează că,

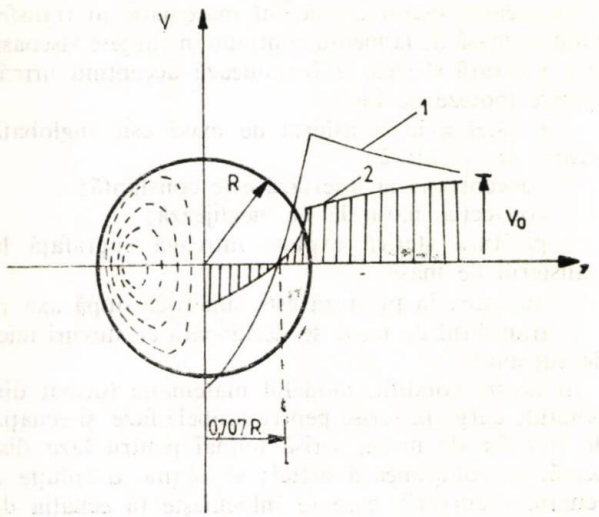


Fig. 1. Comparație între soluțiile Hill — 1 și Hadamard-Rybczynski — 2 [22].

orice θ, componenta v_θ la distanța de 0,707 R față de centrul picăturii își schimbă semnul, fapt care generează mișcarea toroidală din picătură, așa cum indică reprezentarea calitativă din figura 3.

Viteza în picătură este mult mai mică decît viteza fazei continue, așa cum rezultă din figura 2.

La interfața picătură—fază continuă, componenta v_R este nulă; iar componenta v_θ este egală în picătură și în exteriorul acesteia.

Viscozitatea lichidului fazei disperse, așa cum se observă din figura 4, influențează valoarea și distribuția cîmpului de viteze; cu cît viscozitatea crește, cu atît mișcarea din picătură este frînată, în timp ce viscozitatea fazei continue are influență redusă.

Integrarea numerică a ecuației de transfer de masă în regim staționar

Ipotezele de lucru enunțate la începutul acestei lucrări reduc ecuația generală de transfer de masă la forma:

$$v_r \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial c}{\partial \theta} = D \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{\partial c}{\partial \theta} \right) \right] \tag{10}$$

cu limitele de integrare:

$$\text{la } r = R \qquad c = c_i \tag{11.1}$$

și

$$\text{la } r \to 0 \qquad c \to 0 \tag{11.2}$$

Soluționarea ecuației (10) se face pornind de la forma sa integrală, prin metoda prezentată în lucrarea [27]. Rezultatele integrării se referă la domeniul de definiție a ecuației eliptice (10) din figura 6, cîmpul de concentrație din picătură, valoarea coeficientului de transfer de masă și a criteriuului Sherwood.

Suprafața de definiție S a ecuației (10) depinde de mișcarea din picătură, retrăgîndu-se cu cît aceasta este mai accentuată. Forma și mărimea acestei suprafețe se poate explica astfel: la viteze foarte mici (fig. 6 *a*) fluxul difuzional este slab perturbat de fluxul convectiv, dar schimbarea de semn a cîmpului

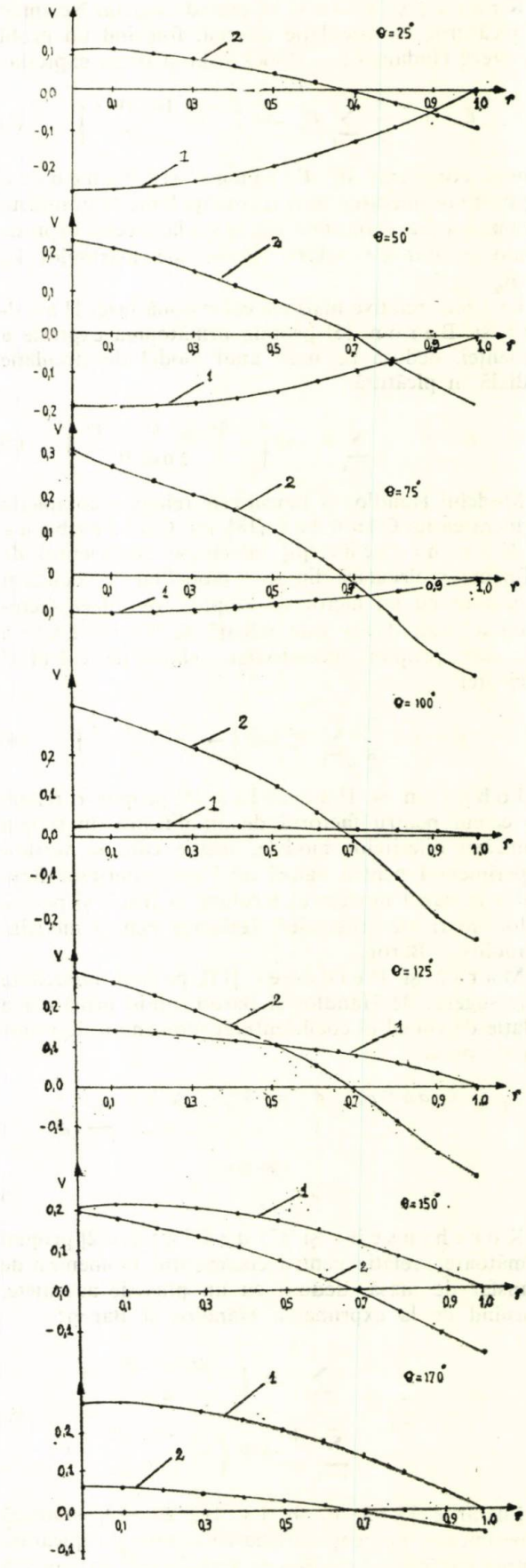


Fig. 2. Variația componentelor vitezelor v_r—*1* și v_θ — *2*pe direcția radială la valori constante ale coordonatei θ.

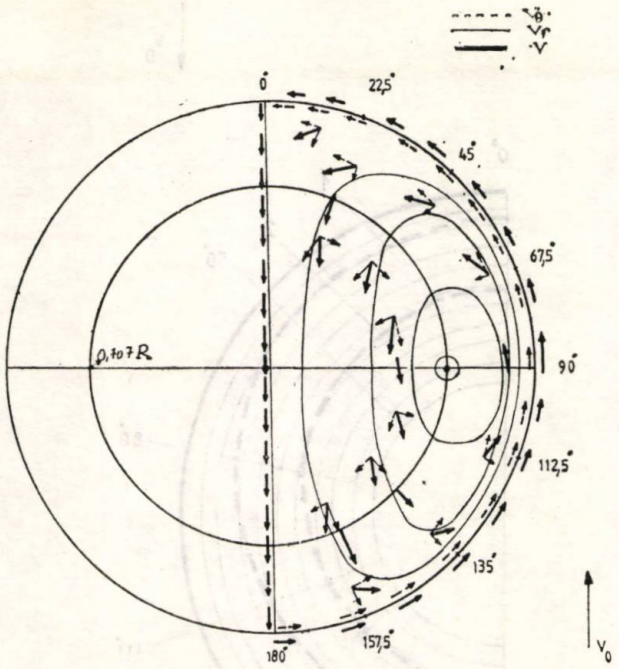


Fig. 3. Reprezentarea calitativă a mişcării din picătură.

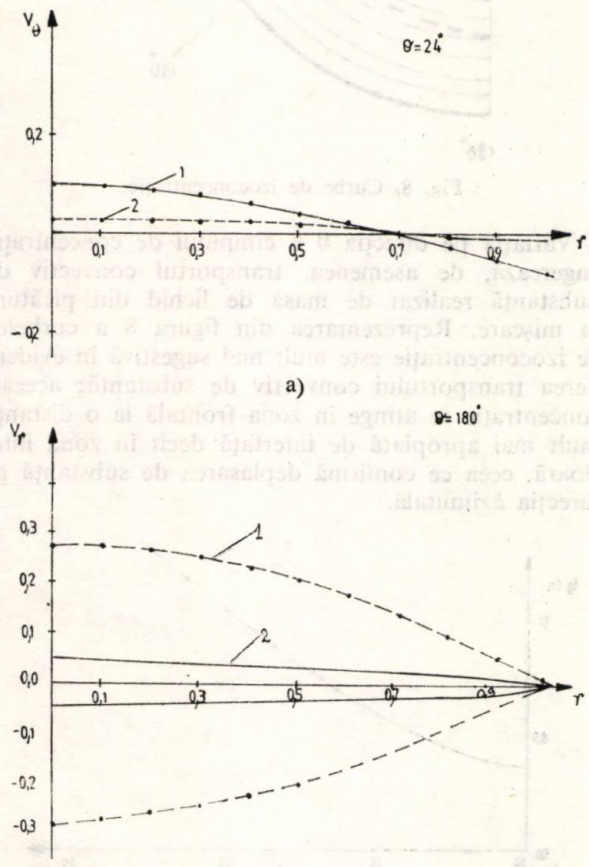


Fig. 4. Influenţa viscozităţii fazei disperse asupra componentei tangenţiale (*a*) respectiv radială (*b*) a vitezei:
1 — pentru $k = 0{,}8$; *2* — pentru $k = 8$.

de viteze din picătură (din mişcarea toroidală), de fapt, amestecarea pe care aceasta o produce, determină instabilităţi în integrarea ecuaţiei (10). Ar rezulta că, în acest caz, ecuaţia descrie fenomenul analizat numai în domeniul schiţat.

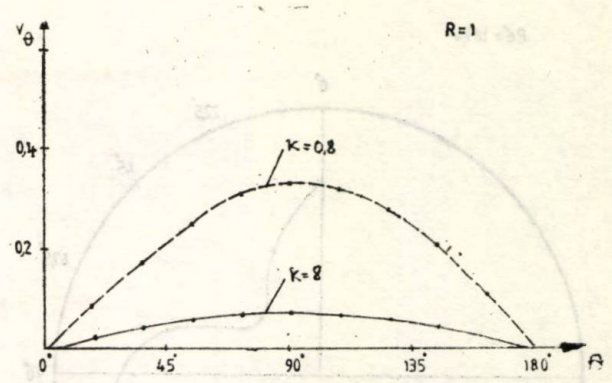
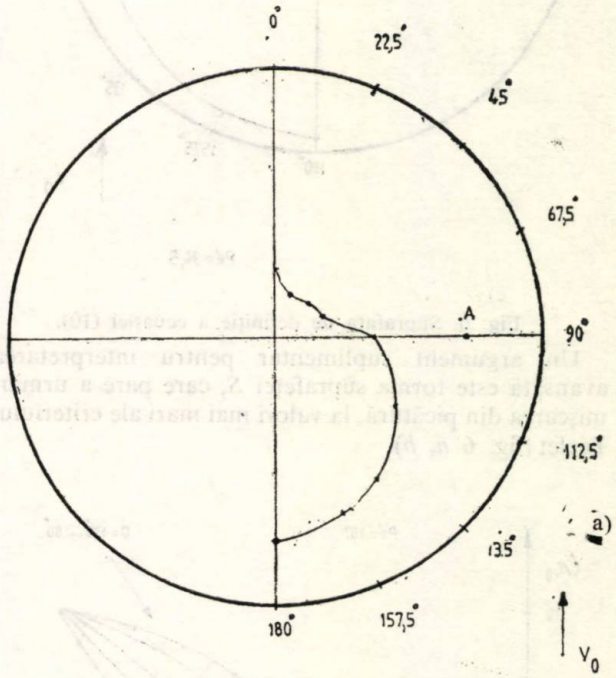
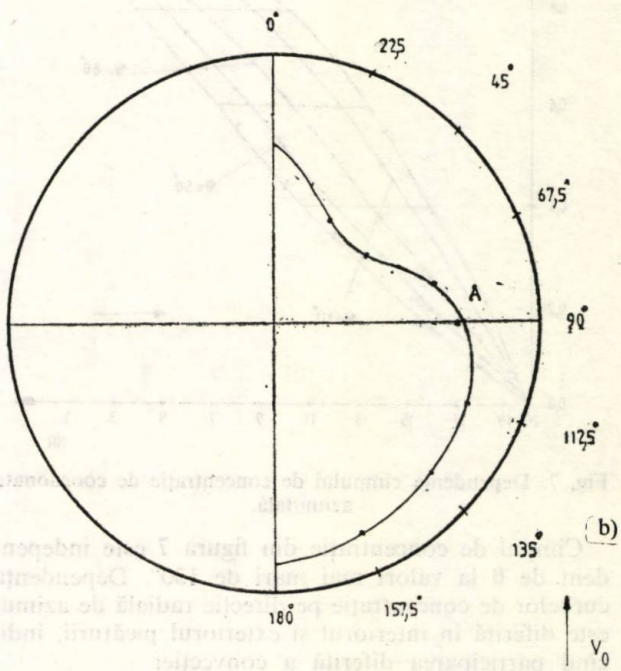
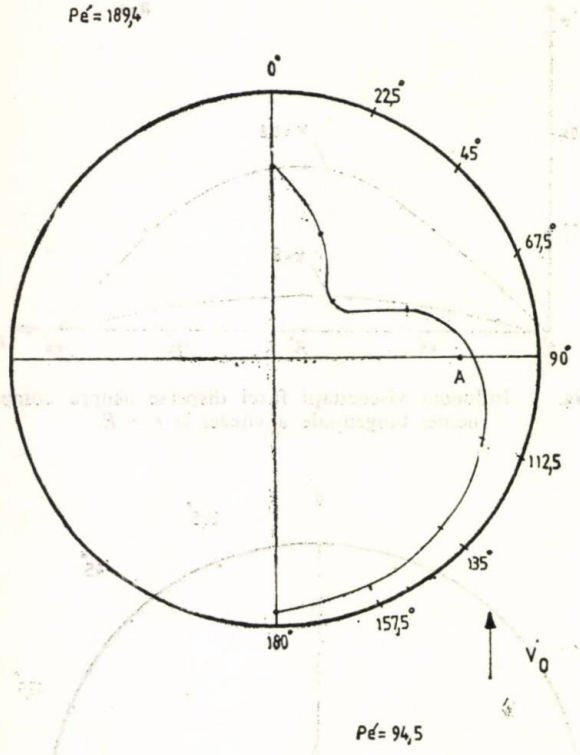


Fig. 5. Influenţa viscozităţii fazei disperse asupra componentei tangenţiale a vitezei la $r = R$.







c)

Fig. 6. Suprafaţa de definiţie a ecuaţiei (10).

Un argument suplimentar pentru interpretarea avansată este forma suprafeţei S, care pare a urmări mişcarea din picătură, la valori mai mari ale criteriului Péclet (fig. 6 *a*, *b*).

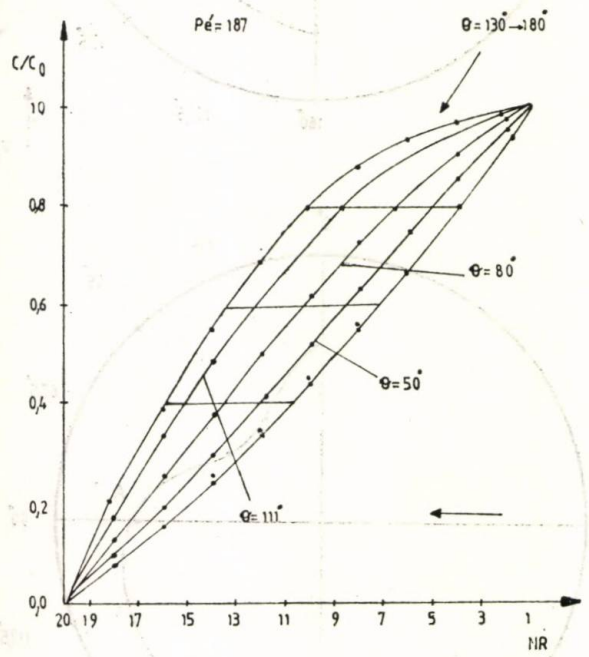


Fig. 7. Dependenţa cîmpului de concentraţie de coordonata azimutală.

Cîmpul de concentraţie din figura 7 este independent de θ la valori mai mari de 130°. Dependenţa curbelor de concentraţie pe direcţie radială de azimut este diferită în interiorul şi exteriorul picăturii, indicînd participarea diferită a convecţiei.

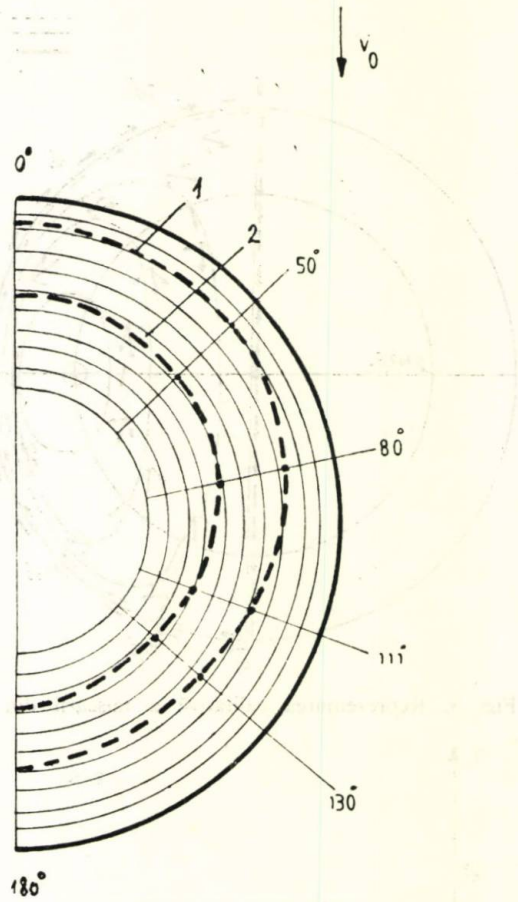


Fig. 8. Curbe de izoconcentraţie.

Variaţia pe direcţia θ a cîmpului de concentraţie sugerează, de asemenea, transportul convectiv de substanţă realizat de masa de lichid din picătura în mişcare. Reprezentarea din figura 8 a curbelor de izoconcentraţie este mult mai sugestivă în evidenţierea transportului convectiv de substanţă; aceeaşi concentraţie se atinge în zona frontală la o distanţă mult mai apropiată de interfaţă decît în zona interioară, ceea ce confirmă deplasarea de substanţă pe direcţia azimutală.

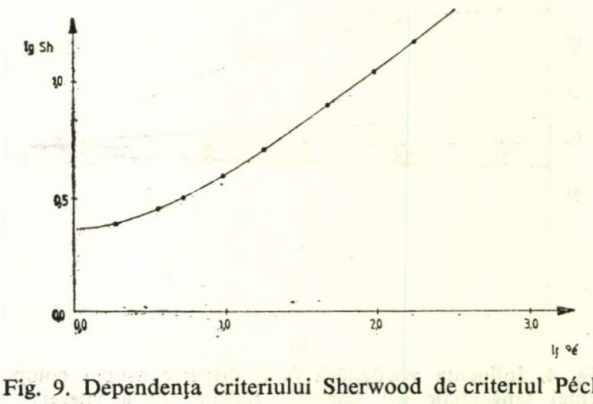


Fig. 9. Dependenţa criteriului Sherwood de criteriul Péclet.

Aspectele menţionate vor influenţa şi valorile coeficienţilor de transfer de masă. În figura 9, este reprezentată variaţia criteriului Sherwood cu variaţia criteriului Péclet. Cu cît viteza fazei continue este mai mare, cu atît se obţin valori mai mari ale coeficientului de transfer de masă, respectiv, ale criteriului

Sherwood. La valori ale criteriului Péclet mai mari de 100, această dependență se accentuează.

Dependența criteriului Sherwood local, definit ca $Sh_{loc} = -\left.\frac{\partial c}{\partial r}\right|_{R=1}$, de coordonată azimutală demonstrează că zona cea mai activă a transferului de masă se află în zona frontală a picăturii, la valori

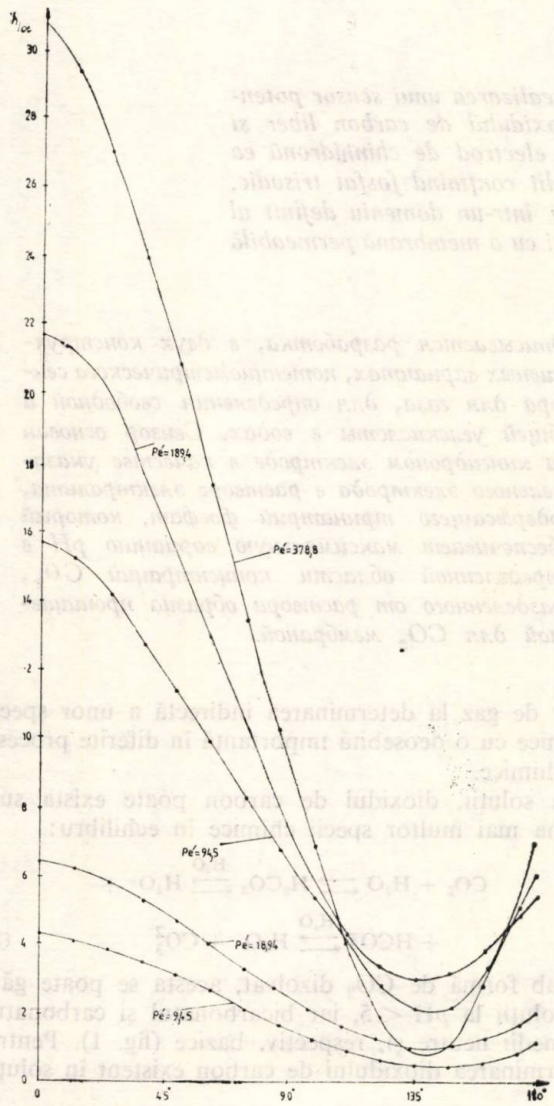


Fig. 10. Dependența criteriului Sherwood local de coordonata azimutală.

azimutale mai mari de 130° cantitatea de substanță transferată scade foarte mult, prezentînd un minim între 135—140°. Cu creșterea vitezei, adică a criteriului Péclet, minimul se accentuează și se deplasează spre valoarea de 135°.

Rezultatele prezentate servesc la determinarea suprafeței de definiție a ecuației eliptice (10), dată necesară pentru integrarea în continuare, a ecuației de transfer de masă în regim nestaționar.

CONCLUZII

Modelul matematic al transferului de masă de la un lichid în curgere vîscoasă la o picătură sferică alcătuit din sistemul de ecuații cu derivate parțiale, care descriu cîmpul de viteze din interiorul și exteriorul picăturii și cîmpul de concentrație din interiorul acesteia, prin metoda de soluționare propusă, dă rezultate plauzibile și comparabile cu date de literatură și oferă informațiile necesare soluționării problemei în regim nestaționar.

Lista de notații

c — concentrație
D — coeficient de difuziune, m^2/s
E — eficiență
k — coeficient de transfer de masă, m/s
k — raportul între viscozitatea fazei disperse și continue
$Pé$ — criteriul Péclet, $Pé = \frac{2 v_0 \cdot R}{D}$
Re — criteriul Reynolds, $Re = \frac{2 v_0 \cdot R \cdot \rho}{\eta}$
r — coordonată radială, m
R — raza picăturii, m
Sh — criteriul Sherwood, $Sh = \frac{2 k R}{D}$
t — timp, s
v_r, v_θ — componentele radială și respectiv tangențială a vitezei
v — viteză, m/s
v_0 — viteza fazei continue, m/s
ψ — funcția potențial
ρ — densitate, g/m^3
η — viscozitate dinamică, $kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$
θ — coordonata azimutală, rad.

Bibliografie

1. GROBER, H. Z., Ver. dent. Ing., 1925, **69**, p. 705.
2. NEWMAN, A. B., Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 1931, **27**, nr. 9, p. 203.
3. KRONING, R. și BRINK, J. C., Appl. Sci. Res., 1950, **A-2**, p. 142.
4. ELZINGA, E. R. și BANCHERO, T. J. — A.I.Ch.E.J., 1960, **6**, p. 2.
5. HANDLOS, A. E. și BARON, T., A.I.Ch.E.J., 1957, **3**, p. 127.
6. CALDERBANK, P. și KORCHINSCI, J. O., C.E.S., 1956, **6**, p. 65.
7. VERMEULEN, T., I.E.C., 1953, **45**, p. 1 664.
8. JOHNSON, A. I. și HAMIELEC, A. E., A.I.Ch.E.J., 1960, **1**, p. 145.
9. CONSTAN, G. L. și CALVERT, J., A.I.Ch.E.J., 1963, **9**, p. 109.
10. GARNER, F. H., FOORD, A. și TAYERBAN, M., J. Apll. Chem., 1959, **9**, p. 315.
11. GARNER, F. H. și LANE, J. J., Trans. Inst. Chem. Eng., 1959, **37**, p. 162.
12. GARNER, F. H., TAYERBAN, M., Anal. Real. Soc. Espan. Fis. Chem., 1960, **59**, p. 479.
13. HAMMERTON, D. și GARNER, F. H., Trans. Inst. Chem. Ing., 1960, **32**, p. 5.
14. HEERTJES, P. M., HOLVE, W. A. și TALSMA, H., C.E.S., 1951, **3**, p. 122.
15. TORSEN, G. și TERJESEN, S. G., C.E.S., 1962, **17**, p. 137.
16. GARNER, F. H. și SUCKLING, R. D. — A.I.Ch.E.J, 1958, **4**, p. 114.
17. MARSH, B. D. și HEIDEGER, W., I.E.C. Fundamentals, 1965, **4**, p. 131.
18. BOYADZHIEV, L. și ELENKOV, D., Coll. Cpch. Chem. Comm, 1966, **31**, p. 4 072.
19. OLANDER, D. R., A.I.Ch.E.J., 1966, **12**, p. 1 018.
20. BOYADZIEV, L. ELENKOV, D. și KYUCHUKOV, G., Can. J. of Chem. Eng., 1969, **47**, p. 42.
21. BURKHARD, L., WEATHERS, P. W., SHARER, P. C., A.I.Ch.E.J., 1976, **22**, p. 1 090.
22. KORCHINSCHY, J. și CRUZ-PINTO, J. J. C., C.E.S., 1979, **4**, p. 551.
23. MENSING, W. și SHÜGERL, K., Chem. Ztl/Chem. Apll./Verfahrens, 1969, **18**, p. 722.
24. HILL, M., Philos. Trans. Roy. Soc. Lond. Se. A, 1 894, p. 213.
25. HADAMARD, J. S., Acad. Sci., 1911, **152**, p. 1 735.
26. RYBCZYNSCHI, W. Bull. Int. Acad. Pol. Sci. Lett. Cl. Sci. Math. Nat. Ser. App. 1911, p. 40.
27. FLOAREA, O., FLUIERAȘU, C. și MIHAI, M. Rev. Chim. (București), 1985, **36**, nr. 10, p. 930.

Intrat în redacție: 25.III.1986

VASILE MAGEARU
ELENA DIACU
CONSTANTIN LUCA

Sensor electrochimic pentru determinarea dioxidului de carbon

C.Z.: 546.264–91:543.25

Se descrie, în două variante constructive, realizarea unui sensor potenţiometric de gaz pentru determinarea dioxidului de carbon liber şi total din ape. Senzorul se bazează pe un electrod de chinhidronă ca electrod indicator într-o soluţie de electrolit conţinînd fosfat trisodic, care asigură o variaţie maximă a pH-ului într-un domeniu definit al concentraţiei CO_2, separat de soluţia probei cu o membrană permeabilă pentru CO_2.

A method with two versions is given for the manufacturing of a gas potentiometric sensor for the free and total carbondioxide in water test. The sensor is based on a quinhydrone indicator electrode in an electrolyte trisodic phosphate containing liquor, which insures a maximum pH variation in a defined domain of CO_2 concentration- separated from the sample solution with a membrane permeable to CO_2.

Описывается разработка, в двух конструктивных вариантах, потенциометрического сензора для газа, для определения свободной и общей углекислоты в водах. Сензор основан на хингидроном электроде в качестве указательного электрода в растворе электролита, содержащего тринатрий фосфат, который обеспечивает максимальную вариацию pH в определенной области концентраций CO_2, разделенного от раствора образца проницаемой для CO_2 мембраной.

Determinarea dioxidului de carbon din fluxurile tehnologice, cum ar fi, de exemplu, cele de biosinteză dă indicaţii deosebit de utile cu privire la desfăşurarea reacţiilor respective, ceea ce permite reglarea parametrilor operaţionali ai proceselor şi obţinerea unor randamente superioare.

În domeniul biomedical, determinarea dioxidului de carbon din sînge şi alte lichide biologice furnizează informaţii importante în caracterizarea stării de sănătate a pacienţilor în timpul intervenţiilor chirurgicale şi în stabilirea unor diagnostice.

Conţinutul în dioxid de carbon constituie, de asemenea, şi un criteriu de apreciere a calităţii apelor.

Dată fiind importanţa determinării dioxidului de carbon din diverse medii, au fost efectuate numeroase cercetări pentru găsirea celor mai adecvate metode de determinare.

Dintre cele mai recente realizări în această direcţie, fac parte şi senzorii electrochimici de gaz [1—6], care se pot realiza simplu necesită o aparatură de măsurare puţin costisitoare şi permit automatizarea determinărilor. Numeroşi senzori electrochimici de gaz au fost, de asemenea, utilizaţi ca electrozi indicatori în realizarea unor senzori enzimatici [7—15]. În acest mod, s-a lărgit mult aria de utilizări a senzorilor de gaz la determinarea indirectă a unor specii chimice cu o deosebită importanţă în diferite procese biochimice.

În soluţii, dioxidul de carbon poate exista sub forma mai multor specii chimice în echilibru:

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \overset{H_2O}{\rightleftharpoons} H_2O^+ + \\ + HCO_3^- \overset{H_2O}{\rightleftharpoons} H_3O^+ + CO_3^{2-} \qquad (1)$$

Sub formă de CO_2 dizolvat, acesta se poate găsi în soluţii la $pH < 5$, iar bicarbonatul şi carbonatul în medii neutre şi, respectiv, bazice (fig. 1). Pentru determinarea dioxidului de carbon existent în soluţii

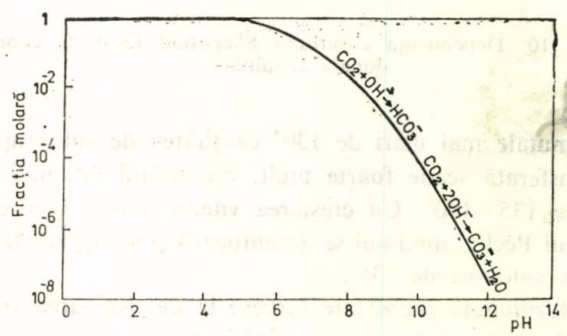


Fig. 1. Influenţa *p*H-ului asupra echilibrelor de ionizare în soluţie apoasă ale diferitelor specii sub care se găseşte dioxidul de carbon.

Dr. chim. VASILE MAGEARU, dr. chim. ELENA DIACU şi prof. dr. doc. CONSTANTIN LUCA, Institutul Politehnic — Bucureşti, Facultatea de Tehnologie Chimică.

sub toate cele trei forme, se utilizează cel mai mult metoda bazată pe deplasarea echilibrelor chimice (1) către stînga, prin simpla modificare a *p*H-ului soluției. În acest mod, cele trei forme ale dioxidului de carbon pot fi măsurate ca dioxid de carbon total după reglarea *p*H-ului probei la o valoare mai mică de 5. Pentru măsurarea numai a dioxidului de carbon dizolvat, determinările trebuie făcute fără modificarea *p*H-ului probelor.

Senzorii electrochimici de gaz pentru dioxid de carbon se bazează, în general, pe utilizarea unui electrod de *p*H (electrod de sticlă) și un electrod de referință (Ag/AgCl sau calomel), introduși într-o soluție de bicarbonat alcalin [16—17]. Cei doi electrozi și electrolitul sînt separați de proba analizată prin intermediul unei membrane hidrofobe permeabilă pentru dioxid de carbon, dar impermeabilă pentru soluția apoasă de electrolit. Pătrunderea dioxidului de carbon prin membrană produce o variație a *p*H-ului soluției interne de electrolit proporțională cu logaritmul presiunii parțiale a dioxidului de carbon. Electrodul indicator de *p*H produce astfel un semnal analitic proporțional cu concentrația dioxidului de carbon din proba de analizat.

Senzorii de gaz care folosesc ca electrod indicator de *p*H electrodul de sticlă prezintă o serie de dezavantaje legate, în special, de fragilitatea membranei de sticlă a electrodului și variația în timp a potențialului de asimetrie.

În această lucrare se descrie realizarea în două variante constructive a unui senzor potențiometric de gaz pentru determinarea dioxidului de carbon bazat pe un electrod de chinhidronă, ca electrod indicator de *p*H, și un electrod de Ag/AgCl, ca electrod de referință, într-o soluție de electrolit intern, constituită din fosfat trisodic și clorură de potasiu.

1. Construcția senzorului de dioxid de carbon

În vederea obținerii unei sensibilități cît mai ridicate, este necesară o variație a *p*H-ului electrolitului intern al senzorului cît mai mare pe unitatea de concentrație a dioxidului de carbon. În acest sens, au fost studiate diferite tipuri de electroliți, care în prezența acidului carbonic să formeze acizi mai slabi decît acesta, astfel încît să aibă loc deplasarea echilibrului (1) către dreapta. Unul dintre electroliții care îndeplinesc aceste condiții este și fosfatul trisodic propus în această lucrare.

Între dioxidul de carbon care pătrunde prin membrană și electrolitul intern se stabilește următorul echilibru:

$$PO_4^{3-} + H_2CO_3 \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + HCO_3^- \qquad (2)$$

caracterizat de constanta globală:

$$K = \frac{[HPO_4^{2-}]\cdot[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]\cdot[PO_4^{3-}]} = \frac{K_{a_1}}{K'_{a_3}} = 1{,}09\cdot 10^6 \qquad (3)$$

în care, $K_{a1} = 4{,}5\cdot 10^{-7}$, reprezintă constanta de aciditate a cuplului H_2CO_3/HCO_3^-, iar $K'_{a_3} = 4{,}2\cdot 10^{-13}$ este constanta de aciditate a cuplului HPO_4^{2-}/PO_4^{3-} [18]. În concordanță cu valorile acestor constante, echilibrul (2) este mult deplasat spre dreapta.

*p*H-ul inițial în absența dioxidului de carbon pentru o soluție de PO_4^{3-} 10^{-3} mol·dm^{-3} poate fi calculat cu relația lui Henderson:

$$pH = 7 + \frac{pK'_{a_3}}{2} + \frac{1}{2}\lg C_{PO_4^{3-}} = 11{,}69 \qquad (4)$$

În prezența dioxidului de carbon, la o concentrație de 10^{-3} mol. dm^{-3} *p*H-ul soluției devine:

$$pH = \frac{pK_{a1} + pK'_{a_3}}{2} = 9{,}36 \qquad (5)$$

Variația $\Delta pH = 11{,}69 - 9{,}36 = 2{,}33$ dată de prezența electrolitului propus indică o modificare substanțială a *p*H-ului, care va conduce la o valoare a semnalului analitic al sensorului suficient de mare, în funcție de conținutul de CO_2 din soluție.

În realizarea senzorului de gaz propus, s-a folosit ca electrod indicator de *p*H un electrod de chinhidronă combinat cu un electrod de Ag/AgCl într-un același corp electrodic [19]. În acest sens, un electrod de platină (*1*) și unul de argint sub formă circulară au fost fixați într-o bară din rășină epoxidică (fig. 2). Electrodul de referință Ag/AgCl(2) s-a constituit prin depunere electrolitică a unui strat fin de AgCl pe electrodul de argint.

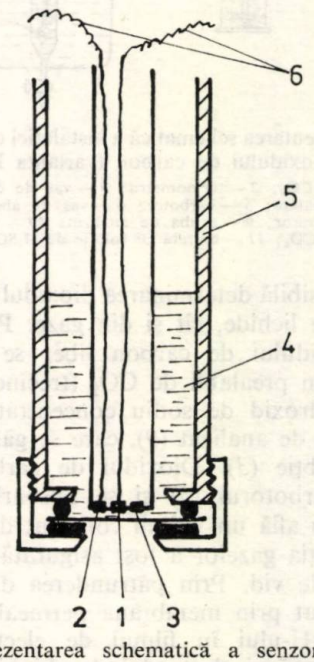


Fig. 2. Reprezentarea schematică a senzorului de gaz: *1* — electrod de platină; *2* — electrod de Ag/AgCl; *3* — membrană permeabilă pentru gaz; *4* — soluție internă de electrolit; *5* — corpul electrodului; 6 — conductori electrici.

Cuplul celor doi electrozi astfel realizat s-a introdus într-un tub de teflon care constituie corpul electrodului (*5*) în care se află soluția de electrolit (*4*) constituită din: clorură de potasiu 0,5 mol·dm^3, chinhidronă 10^{-3} mol. dm^{-3} și fosfat trisodic 10^{-3} mol. dm^{-3} și care asigură o bună funcționare a electrodului de chinhidronă combinat. Soluția de electrolit este separată de soluția probei de analizat prin intermediul unei membrane permeabilă pentru gaz (3) de tip YSI 5775 (Yellow Springs Instrument Co.), fixată etanș la partea inferioară a tubului de teflon prin intermediul unor garnituri de cauciuc. Electrodul

de chinhidronă combinat a fost plasat prin înfiletare în imediata apropiere a membranei, astfel încît între membrană şi electrod să se formeze o peliculă de electrolit sub forma unui film.

Acest sistem constructiv permite demontarea uşoară a senzorului, în vederea reîmprospătării electrolitului intern ori de cîte ori este nevoie. Senzorul astfel realizat a fost utilizat la determinarea dioxidului de carbon în două variante constructive.

VARIANTA I

În prima variantă, a cărei reprezentare schematică este dată în figura 3, senzorul (*1*) a fost plasat într-o celulă de absorbţie a dioxidului de carbon, menţinută la temperatură constantă (*4*) cu ajutorul unui termostat şi controlată cu termometrul (*2*). Cu acest

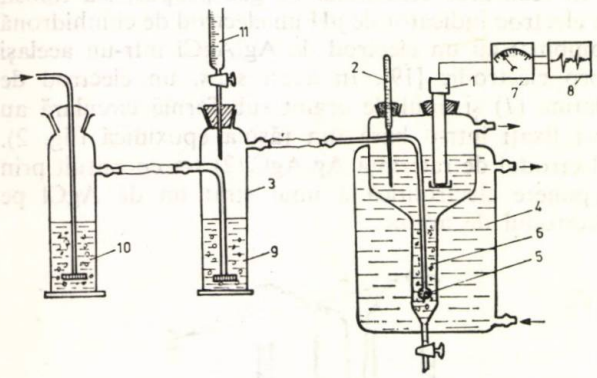


Fig. 3. Reprezentarea schematică a instalaţiei de măsurare a dioxidului de carbon (varianta I):
1 — senzor pentru CO_2; *2* — termometru; *3* — vas de desorbţie a CO_2; *4* — incintă termostatată; *5* — barbotor; *6* — vas de absorbţie; *7* — *m*V-metru; *8* — înregistrator; *9* — proba de analizat; *10* — vas de purificare a CO_2; *11* — biuretă cu soluţie de H_2SO_4

sistem este posibilă determinarea dioxidului de carbon atît din probe lichide, cît şi din gaze. Pentru determinarea dioxidului de carbon liber se barbotează aer purificat în prealabil de CO_2 (trecîndu-l printr-o soluţie de hidroxid de sodiu concentrat) (*10*), prin soluţia probei de analizat (*9*), care se găseşte într-un vas de desorbţie (*3*). Dioxidul de carbon eliberat trece prin barbotorul (*5*) şi se absoarbe în vasul (*6*), în care se află un volum constant de apă bidistilată. Circulaţia gazelor a fost asigurată cu ajutorul unei pompe de vid. Prin pătrunderea dioxidului de carbon dizolvat prin membrana permeabilă, are loc modificarea *p*H-ului în filmul de electrolit intern dintre membrană şi electrodul de chinhidronă combinat. Variaţia de *p*H duce la o modificare a t.e.m. a electrodului de chinhidronă proporţională cu logaritmul concentraţiei CO_2 din probă, care poate fi măsurată cu un milivoltmetru (*7*) şi înregistrată grafic cu un înregistrator (*8*). Pentru determinarea dioxidului de carbon total din probe lichide în vasul de desorbţie, se adaugă mai întîi o cantitate de acid sulfuric (*11*), pentru aducerea probei la un $pH < 5$, şi apoi se barbotează aer care antrenează CO_2 degajat.

VARIANTA a II-a

În varianta a doua, a cărei reprezentare schematică este dată în figura 4, sensorul de gaz pentru CO_2

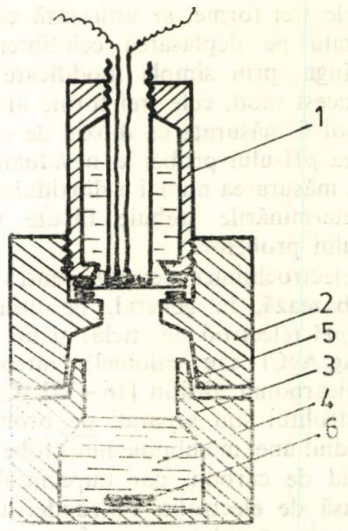


Fig. 4. Reprezentarea schematică a instalaţiei de măsurare a dioxidului de carbon (varianta a II-a):
1 — senzorul; *2—3* — dispozitivul tip „trapă de aer"; *4* — proba; *5* — şlif; *6* — agitator.

(*1*), a cărei reprezentare detaliată a fost dată, este cuplat la un dispozitiv din teflon tip „trapă de aer", constituit din două componente: una superioară (*2*), în care se înfiletează sensorul (*1*), şi alta inferioară (*3*), în care se introduce proba de analizat (*4*). Cuplarea celor două componente se realizează prin intermediul unui şlif (*5*). În acest caz, senzorul de gaz nu se mai află în contact direct cu proba de analizat. Pentru determinarea dioxidului de carbon total, este necesară acidularea prealabilă a probei (H) pînă la un $pH < 5$. Dioxidul de carbon este astfel eliberat din probă prin agitarea soluţiei cu ajutorul unui agitator magnetic (*6*). Dioxidul de carbon difuzează prin membrana senzorului producînd un semnal analitic măsurat cu un milivoltmetru (*7*), şi se înregistrează grafic (*8*).

2. Reactivi şi aparatură

Toţi reactivii utilizaţi au fost de puritate analitică Merck, iar soluţiile au fost preparate cu apă bidistilată.

T.e.m. ale celulelor electrochimice au fost măsurate cu ajutorul unui *p*H-mV-metru Tacussel tip TS 60/N—1 şi înregistrate cu un înregistrator Tacussel tip ELP-1 B.

3. Rezultate experimentale şi discuţii

Pentru testarea bunei funcţionări a senzorului de gaz realizat s-a urmărit variaţia t.e.m. a celulelor de măsurare, în funcţie de conţinutul de dioxid de carbon provenit dintr-o serie de soluţii de carbonat de potasiu. Din acestea, prin acidulare cu 2 cm^3 acid sulfuric 20%, au fost eliberate cantităţi corespunzătoare de CO_2. În cazul primei variante, dioxidul de carbon eliberat a fost adsorbit întotdeauna în 50 cm^3 apă bidistilată. Celula de măsurare a fost termostatată la o temperatură constantă de $20°C \pm 0{,}1$.

Concentraţia fosfatului trisodic în electrolitul senzorului influenţează sensibilitatea răspunsului acestuia. O sensibilitate mai bună s-a constatat în cazul în care Na_3PO_4 are concentraţia de 10^{-3} mol. dm^{-3}.

Graficul valorilor $\Delta E = \varphi(-\log [CO_2])$, care reprezintă diferența între t.e.m. a celulei înainte și după absorbția dioxidului de carbon, indică răspunsul senzorului la conținutul în CO_2 al probelor (fig. 5, *a*). Rezultatele experimentale au arătat o dependență liniară a semnalului analitic în raport cu $-\log[CO_2]$ pe anumite domenii de concentrații ale dioxidului de carbon, ceea ce face posibilă determinarea dioxidului de carbon în limitele acestor domenii (fig. 5).

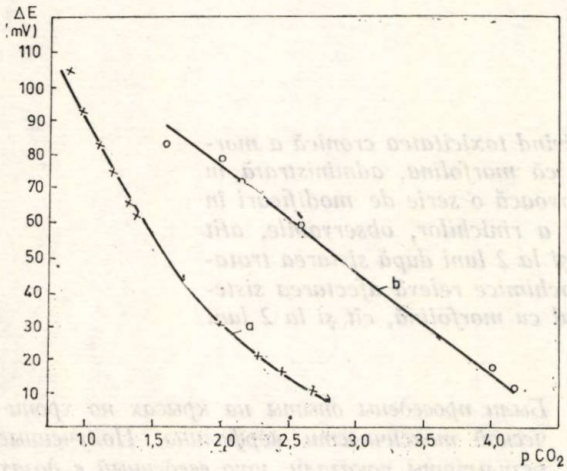


Fig. 5. Variația lui $\triangle E$ în funcție de conținutul de CO_2 din probe:
a —varianta I; *b* — varianta a II-a. Electrolit intern Na_3PO_4 10^{-3} mol.dm^{-3}

Determinările de dioxid de carbon, folosind senzorul în cea de-a doua variantă constructivă, s-au efectuat prin urmărirea variației ΔE în funcție de conținutul de CO_2 al probelor. Vasul (*3*) care conține probele de carbonat de potasiu (fig. 4), după acidulare cu cîte 2 cm^3 soluție de H_2SO_4 20%, se etanșează rapid cu componenta superioară a celulei prin intermediul șlifului (*5*). Pentru eliberarea rapidă a dioxidului de carbon din probe, acestea au fost agitate magnetic la viteză constantă, în toate măsurătorile. Dioxidul de carbon eliberat difuzează prin stratul de aer și pătrunde prin membrana permeabilă, în soluția de electrolit internă. Volumul total al probelor a fost întotdeauna de 10 cm^3. Volumele foarte mici ale soluțiilor de K_2CO_3 au fost măsurate cu o microseringă. Datorită sensibilității mai bune obținute în experimentele anterioare, în aceste determinări s-au utilizat numai soluții de electrolit intern, fosfat trisodic 10^{-3} mol. dm^{-3}. Pentru exemplificarea în figura 5 se dă și reprezentarea grafică a unor date experimentale obținute cu acest electrolit. Reprezentarea grafică dată în figura 5, *b*, arată că răspunsul senzorului față de pCO_2 este liniar pe un domeniu mult mai larg decît cel obținut în varianta I, fiind cuprins între 10^{-2} și 2.10^{-5} mol.dm^{-3}. În cazul variantei I, este probabilă o absorbție a CO_2 cu un randament mai scăzut, datorită trecerii continue a gazului prin absorbție, în timp ce în varianta a II-a CO_2 se acumulează în stratul de aer al celulei cu „trapă de aer".

CONCLUZII

Cele două variante constructive ale senzorului descrise au arătat posibilitatea utilizării lor pentru determinarea dioxidului de carbon, atît din soluție, cît și din gaze. Senzorii de gaz studiați sînt robuști spre deosebire de cei pe bază de electrod indicator de sticlă, simplu de realizat și se pretează bine la automatizarea determinărilor de CO_2 dizolvat sau din gaze, în diferite procese industriale, cum ar fi cele de biosinteză, în care CO_2 reprezintă unul dintre principalii metaboliți.

Prin modificarea corespunzătoare a soluției interne de electrolit, aceste variante constructive vor putea fi utilizate și la determinarea altor gaze, ca, de exemplu, SO_2, H_2S, HCN, NH_3 etc.

Bibliografie

1. RUZIČKA, J. și HANSEN, E. H., Anal. Chim. Acta, **69**, 1974, p. 129.
2. FLIGIER, J., CZICHON, P. și GREGOWICH, Z., Anal. Chim. Acta, **118**, 1980, p. 145.
3. MEYERHOFF, M. E., Anal. Chem., **52**, 1980, p. 1 532.
4. FRATICELLI, Y. M. și MEYERHOFF, M. E., Anal. Chem., **53**, 1981, p. 1 857.
5. MEYERHOFF, M. E. și ROBINS, R. H., Anal. Chem., **52**, 1980, p. 2 383
6. MASCINI, N. și CREMISINI, C., Anal. Chim. Acta, **97**, 1978, p. 237.
7. GUILBAULT, G. G. și HARBANKOVA, E., Anal. Chim. Acta, **56**, 1971, p. 285.
8. GUILBAULT, G. G. și LUBRANO, G. J., Anal. Chim. Acta, **60**, 1972, p. 254.
9. RECHNITZ, G. A. și LLENADO, R., Anal. Chem., **43**, 1971, p. 283.
10. GUILBAULT, G. G., NAGY, G. și KUAN, S. S., Anal. Chim. Acta, **67**, 1973, p. 195.
11. KOBOS, R. K. și RAMSEY, T. A., Anal. Chim. Acta, **121**, 1980, p. 111.
12. HANSEN, E. H. și RUZIČKA, J., Anal. Chim. Acta, **72**, 1974, p. 353.
13. NIKOLELIS, D. P., PAPASTATHOPOULOS, D. S. și HADJUANNOU, T. P., Anal. Chim. Acta, **126**, 1981, p. 43.
14. GUILBAULT, G. G., CHEN, S. P. și KUAN, S. S., Anal. Lett., **13**, 1980, p. 1 607.
15. DENG, I. și ENKE, C., Anal. Chem., **52**, 1980, p. 1 937.
16. MASCINI, M. și CREMISINI, C., Chim. Ind. (Milan), **62**, 1980, p. 222.
17. JENSEN, M. A. și RECHNITZ, G. A., Anal. Chem., **51**, 1979, p. 1 972.
18. SILLEN, L. G., Stability Constants of Metal Ion Complexes, Special Publication No. 17, London, the Chemical Society, Burlington House, 1964.
19. LUCA, C., DIACU, E. și MAGEARU, V., Simpozionul „Contribuții științifice în chimie", Cluj-Napoca, 1982.

Intrat în redacție: 23.VII.1985

MARIA CIUGUDEANU
MIHAI COTIGĂ

Evaluarea toxicității cronice a morfolinei

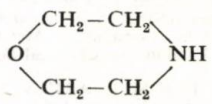
C.Z.: 547.867.4:615.9

S-au efectuat experiențe pe șobolani privind toxicitatea cronică a morfolinei. Rezultatele obținute au arătat că morfolina, administrată în doze de 22, 110 și 330 mg/kg corp, provoacă o serie de modificări în greutatea organelor interne, în special a rinichilor, observabile, atît după 4 luni de administrare zilnică, cît și la 2 luni după sistarea tratamentului cu morfolină. Investigațiile biochimice relevă afectarea sistemului hepatobiliar, atît după tratamentul cu morfolină, cît și la 2 luni după sistarea administrării morfolinei.

The chronical toxicity of morpholine was tested on rats. The results showed that the morpholine, administered in doses of 22, 110 and 330 mg/kg of body weight respectively, modifies the weight of the internal organs, kidneys especially, which is noticeable after 4 months of daily treatment as well as 2 months after the treatment was over. The biochemical studies show the alteration of the hepatic-biliary system both immediately after the treatment with morpholine was ceased and two months after the interruption.

Были проведены опыты на крысах по хронической токсичности морфолина. Полученные результаты показали, что введенный в дозах 22, 110 и 330 мг/кг тела морфолин сызывает ряд модификаций в весе внутренних органов, прежде всего почков, наблюдаемых как после 4 месяцев ежедневного введения, так и 2 месяца спустя, после прекращения лечения морфолином. Биохимические исследования показывают эффект на гепато-желчную систему как после лечения морфолином, так и 2 месяца спустя, после прекращения лечения.

Morfolina este o substanță alcalină, volatilă, obținută prin condensarea dietilenglicolului cu amoniacul, sau prin dehidratarea dietanolaminei. Face parte din clasa compușilor heterociclici cu grupare imino, avînd următoarea structură chimică:



Reacția specifică este caracteristică aminelor secundare. Este un compus complet solubil în apă, alcool, eter, acetonă și benzen.

Morfolina se utilizează în industrie ca solvent, agent anticorosiv, agent de egalizare și colorare, la sinteza diferitelor produse farmaceutice și a unor antioxidanți și, de asemenea, reprezintă un produs inițial în obținerea acceleratorului de vulcanizare a cauciucului [1].

Datele de literatură privind toxicitatea morfolinei subliniază caracterul puternic iritant asupra pielii, ochilor, nasului și tractului respirator [2]. Administrată oral la șobolan, în doză nediluată, provoacă iritații ale tractului intestinal și hemoragii [2]. Expunerea repetată a șobolanilor și cobailor la concentrații de 18 p.p.m. provoacă leziuni pulmonare, localizate în jurul bronhiilor și bronhiolelor, precum și modificări degenerative în ficat și rinichi [1, 2]. Administrarea de morfolină marcată (^{14}C) la cîine, induce o radioactivitate scăzută în sîngele general, fiind convertită în fragmente cu greutate moleculară scăzută, care ulterior sînt încorporate în componenți tisulari [3]. La iepure, s-a constatat o concentrare a morfolinei (^{14}C) în cortexul renal de 6,6 ori, iar în medula renală de 15,3 ori, comparativ cu sîngele, la 30 min după injectarea intravenoasă [3]. Administrată simultan cu nitrit de sodiu la șobolan și broască, morfolina induce o serie de tumori hepatice și pulmonare [4, 5].

În această lucrare, se studiază toxicitatea unor doze subletale de morfolină (1, 5, 15% din valoarea DL_{50}) compus sintetizat de către I.C.P.A.O. Mediaș, administrate la șobolan o perioadă de 4 luni, asupra unor indicatori biochimici din ser, ficat și rinichi.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Experimentul s-a efectuat pe șobolani albi de derivație Wistar, femele în greutate de 130—200 g. Animalelor li s-au administrat zilnic în hrană diferite

Biolog MARIA CIUGUDEANU, Institutul de Igienă și Sănătate Publică, Cluj-Napoca.
Ing. chim. MIHAI COTIGĂ, Institutul de Cercetări Produse Auxiliare Organice — Mediaș.

doze de morfolină. Astfel, s-au alcătuit mai multe loturi de animale care au primit 22, 110 şi 330 mg/kg corp/zi morfolină, comparativ cu un lot martor. După 4 luni de administrare, o parte din animale au fost sacrificate, iar alt grup a fost urmărit încă două luni fără să li se mai administreze morfolină. Săptămînal animalele au fost cîntărite, iar dozele recalculate pe măsura creşterii lor în greutate. Animalele au fost sacrificate prin decapitare, recoltîndu-se serul, ficatul, rinichii, inima, splina, suprarenalele şi ovarele. Din ser, s-au determinat fosfataza alcalină şi pseudocolinesteraza serică cu Kit-uri enzimatice (I.M.F. Cluj-Napoca), creatinina serică [6], transaminaza glutamicoxalacetică şi glutamicpiruvică [7]. Organele interne recoltate au fost cîntărite. S-a determinat conţinutul în lipoperoxizi din ficat şi rinichi prin coloraţia cu acid tiobarbituric [8].

REZULTATE ŞI DISCUŢII

În figura 1, s-a prezentat procentual greutatea organelor interne provenite de la animale cărora li s-au administrat zilnic, timp de patru luni, diferite doze de morfolină. Animalele tratate cu 110 şi 330 mg/kg corp morfolină au prezentat o scădere semnificativă a rinichilor, comparativ cu lotul martor. Urmărindu-se greutatea organelor la două luni după sistarea tratamentului cu morfolină (fig. 2), s-a constatat, în general, o scădere a greutăţii rinichilor, suprarenalelor, inimii şi splinei, semnificativă la animalele ce au fost tratate cu 330 mg/kg corp morfolină. Acest fapt indică o posibilă remanenţă a acestui compus în organism, ce induce modificări în greutate a organelor vitale şi la două luni după sistarea tratamentului cu morfolină. Schimbările în greutate a organelor interne, comparativ cu martorul, relevă un anumit grad de toxicitate a morfolinei asupra organelor care participă la neutralizarea şi eliminarea din organism a acestui compus, în special asupra rinichilor. O serie de studii [3, 9] arată că rinichii sînt principala cale de eliminare a morfolinei, aproximativ 90% din doza administrată fiind eliminată prin urină, sub formă neschimbată, într-o perioadă de cel puţin trei zile, iar restul prin fecale.

Activitatea fosfatazei alcaline serice (fig. 3) după patru luni de administrare a morfolinei prezintă o creştere semnificativă comparativ cu martorul, la toate dozele de morfolină. Creşterea activităţii serice a acestei enzime s-ar putea datora perturbării modului de eliminare şi circulaţie de către morfolină. La două luni după sistarea tratamentului, eliminarea serică a acestei enzime scade comparativ cu martorul. Scăderea activităţii fosfatazei alcaline totale poate reflecta o intervenţie a morfolinei sau a metaboliţilor ei în sinteza acestei enzime, în sistemul hepatobiliar şi în tractul intestinal.

Pseudocolinesteraza serică (fig. 4) este scăzută comparativ cu martorul la animalele tratate cu morfolină timp de patru luni, cu semnificaţie la doza de 330 mg/kg corp, ceea ce indică o afectare a funcţiei proteosintetice a ficatului. După sistarea tratamentului cu morfolină pe o perioadă de două luni, s-a constatat o creştere semnificativă a sintezelor proteice la toate dozele de morfolină.

Transaminaza glutamicpiruvică din ser (fig. 5) nu prezintă modificări semnificative comparativ cu martorul după tratamentul cu morfolină. La două luni după întreruperea tratamentului, s-a observat o creştere a activităţii serice a acestei enzime, cu semnificaţie la animalele care au fost tratate cu 330 mg/kg corp morfolină, ceea ce sugerează posibilitatea unui efect toxic tardiv al morfolinei asupra ficatului.

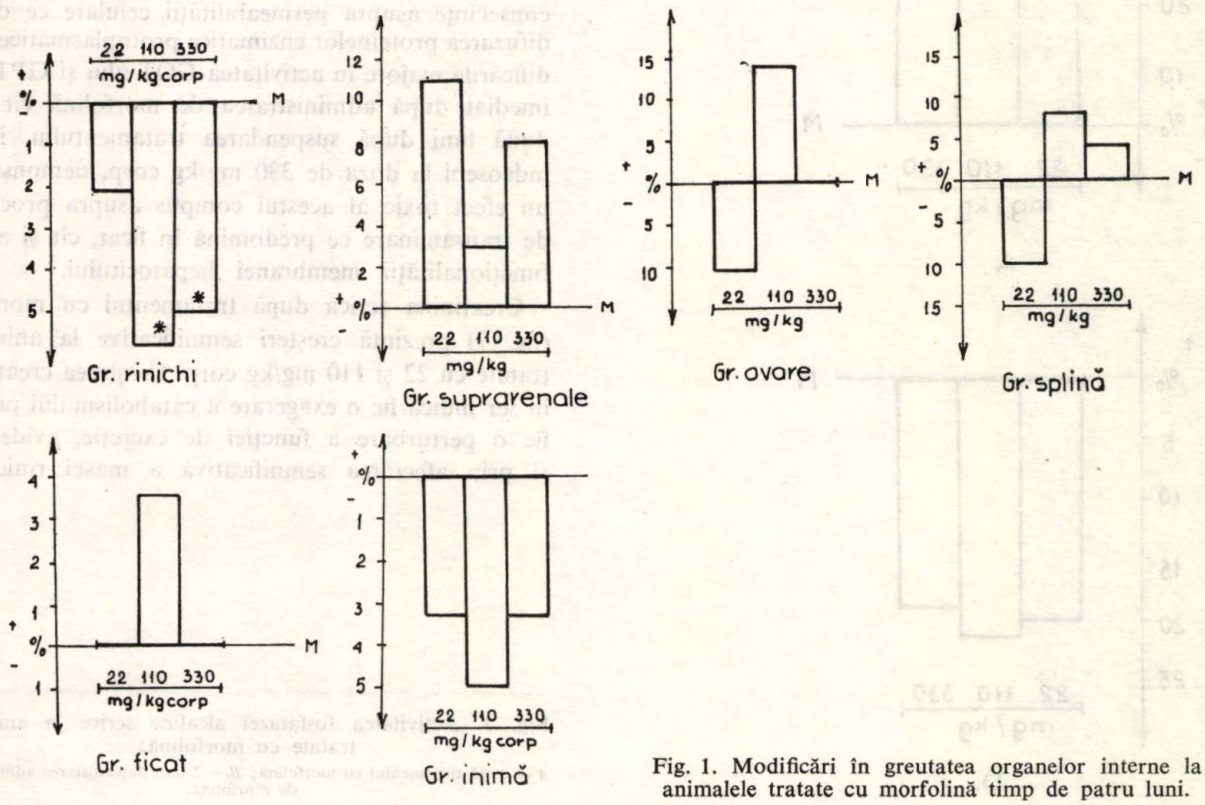


Fig. 1. Modificări în greutatea organelor interne la animalele tratate cu morfolină timp de patru luni.

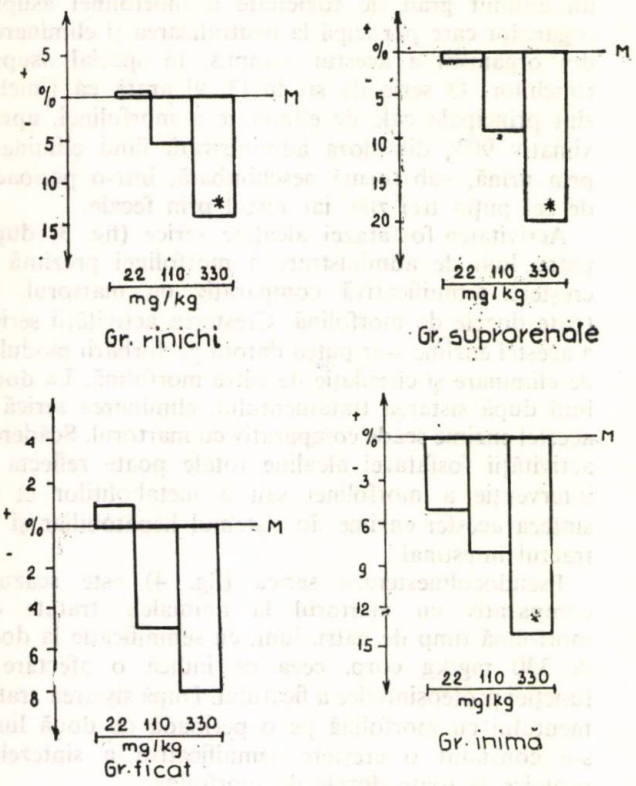


Fig. 2. Modificări în greutatea organelor interne la 2 luni după sistarea tratamentului cu morfolină.

Activitatea transaminazei glutamicoxalacetice este crescută semnificativ la toate loturile de animale care au primit morfolină timp de patru luni (fig. 6). După sistarea tratamentului cu morfolină pe o perioadă de două luni, valori semnificativ crescute rămîn doar la doza de 330 mg/kg corp morfolină.

Prezența serică a transaminazei glutamic piruvice, enzimă cu localizare hialoplasmatică, permite decelarea unor modificări de permeabilitate a membranei hepatocitului, pe cînd transaminaza glutamicoxalacetică, enzimă cu dublă localizare (citoplasmă și mitocondrii), permite evidențierea unor leziuni mai profunde ce interesează și mitocondriile, cu afectarea proceselor de oxidare și fosforilare oxidativă, cu scăderea metabolismului energetic celular și multiple consecințe asupra permeabilității celulare ce duc la difuzarea proteinelor enzimatice protoplasmatice. Modificările majore în activitatea GOT-ului și GPT-ului, imediat după administrarea de morfolină cît și la două luni după suspendarea tratamentului, induse îndeosebi la doza de 330 mg/kg corp, demonstrează un efect toxic al acestui compus asupra proceselor de transaminare ce predomină în ficat, cît și asupra funcționalității membranei hepatocitului.

Creatinina serică după tratamentul cu morfolină (fig. 7) prezintă creșteri semnificative la animalele tratate cu 22 și 110 mg/kg corp. Creșterea creatininei în ser indică fie o exagerare a catabolismului proteic, fie o perturbare a funcției de excreție, evidențiată și prin afectarea semnificativă a masei rinichilor.

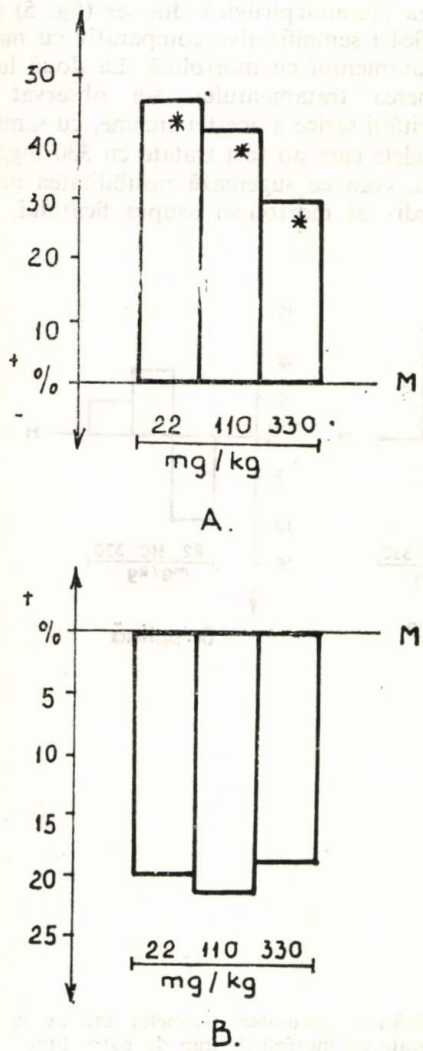
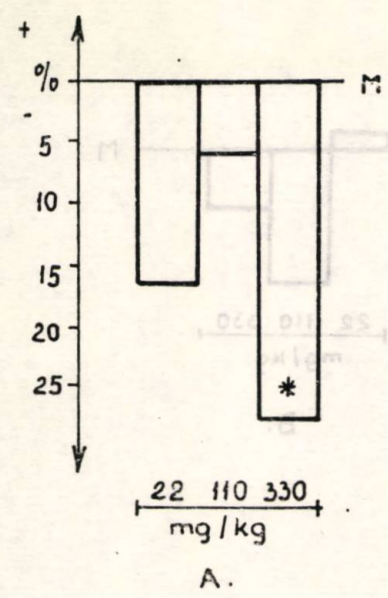
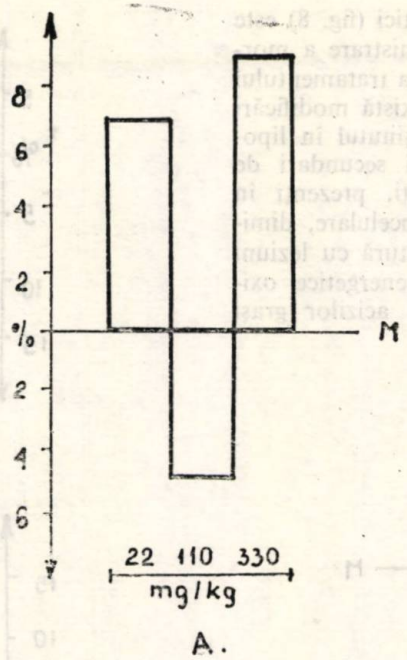
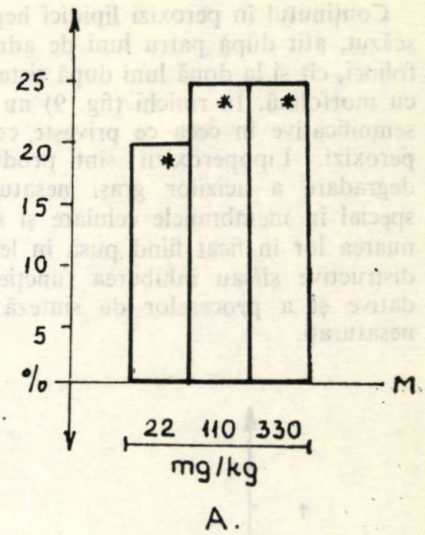


Fig. 3. Activitatea fosfatazei alcaline serice la animalele tratate cu morfolină:
A — după tratamentul cu morfolină; *B* — 2 luni după sistarea administrării de morfolină.







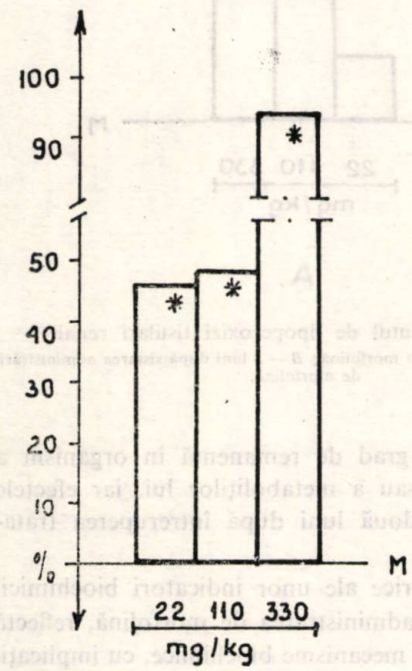


Fig. 4

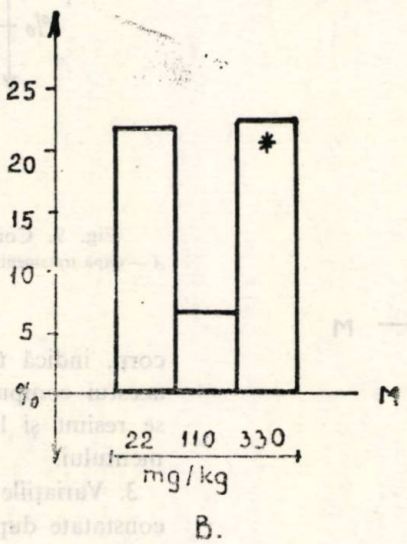


Fig. 5

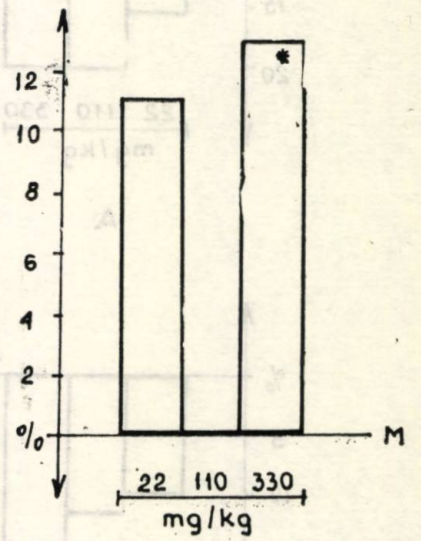


Fig. 6

Fig. 4. Pseudocolinesteraza serică:
A — după tratamentul cu morfolină; *B* — 2 luni după sistarea administrării de morfolină.

Fig. 5. Transaminaza glutamic piruvică din ser:
A — după tratamentul cu morfolină; *B* — 2 luni după sistarea administrării de morfolină.

Fig. 6. Transaminaza glutamicoxalacetică:
A — după tratamentul cu morfolină; *B* — 2 luni după sistarea administrării de morfolină.

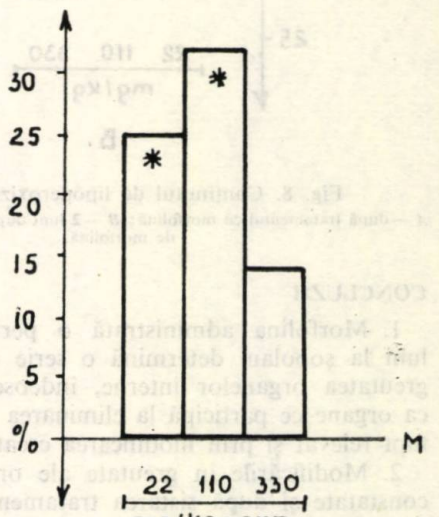


Fig. 7

Fig. 7. Creatinina serică după tratamentul cu morfolină.

Conţinutul în peroxizi lipidici hepatici (fig. 8) este scăzut, atît după patru luni de administrare a morfolinei, cît şi la două luni după sistarea tratamentului cu morfolină. În rinichi (fig. 9) nu există modificări semnificative în ceea ce priveşte conţinutul în lipoperoxizi. Lipoperoxizii sînt produşi secundari de degradare a acizilor graşi nesaturaţi, prezenţi în special în membranele celulare şi subcelulare, diminuarea lor în ficat fiind pusă în legătură cu leziuni distructive şi/sau inhibarea funcţiei energetice oxidative şi a proceselor de sinteză a acizilor graşi nesaturaţi.

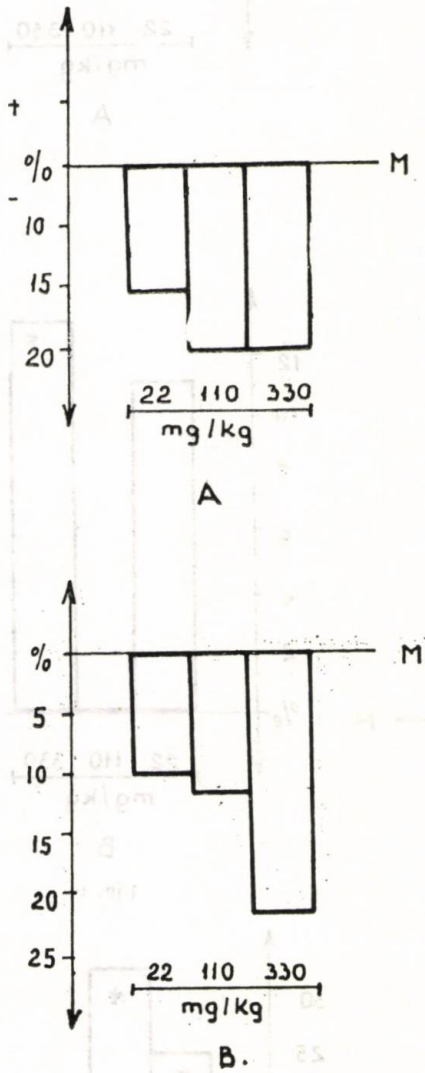


Fig. 8. Conţinutul de lipoperoxizi hepatici:
A — după tratamentul cu morfolină; *B* — 2 luni după sistarea administrării de morfolină.

CONCLUZII

1. Morfolina administrată o perioadă de patru luni la şobolani determină o serie de schimbări în greutatea organelor interne, îndeosebi a rinichilor, ca organe ce participă la eliminarea acestui compus, fapt relevat şi prin modificarea creatininei serice.

2. Modificările în greutate ale organelor interne, constatate şi după sistarea tratamentului cu morfolină, semnificative în special la doza de 330 mg/kg

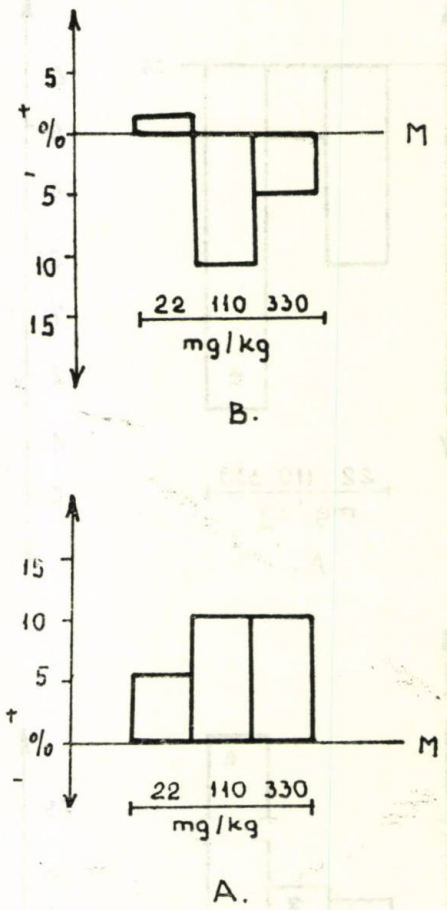


Fig. 9. Conţinutul de lipoperoxizi tisulari renali:
A — după tratamentul cu morfolină; *B* — 2 luni după sistarea administrării de morfolină.

corp, indică un grad de remanenţă în organism a acestui compus sau a metaboliţilor lui, iar efectele se resimt şi la două luni după întreruperea tratamentului.

3. Variaţiile serice ale unor indicatori biochimici, constatate după administrarea de morfolină, reflectă o afectare a unor mecanisme biochimice, cu implicaţii majore în viaţa organismului. Rezultatele obţinute sugerează că sistemul hepatobiliar este profund afectat, atît după patru luni de administrare a morfolinei, cît şi la două luni după sistarea tratamentului.

Bibliografie

1. TIRIN, E. H., Toxicologhia novih promislenih himiceskih vescestv, 8, 1966.
2. PATTY, F. A. „Industrial Hygiene and Toxicology", II, New York, London, 1962. p. 2 202.
3. VANSTEE, E. W., WYNNS, P. C. şi MOORMAN, M. P., Toxicol., 20, nr. 1, 1981, p. 53.
4. NEWBERNE, P. M., SHANK, R. C., Food Cosmet. Toxicol., 11, nr. 5, 1973, p. 819.
5. KHUBOLEI, V. V., ANIKIN, J. V., SIRENKO, O. A. şi PLISS, G. B., Vapr. Onkol., 25, nr. 6, 1979, p. 70.
6. MANTA, I., CUCUIANU, M., BENGA, G., HODIRNAU, A., „Metode biochimice în laboratorul clinic". Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1976, p. 148.
7. REITMAN, S., FRANKEL, S., „Tehnique moderne de laboratoire", ed. III, Ed. Masson, Paris, 1962, p. 171.
8. MASUGI, T., NAKAMURA, T., Internat. J. Vit. Nutr. Res., 46, 1976, p. 187.
9. AKIRA, T., TOSHIE, T., SEIICHI, N., MUTSUO, O. şi TSUTOMU, J., Shokuhim Eiseigakuzasshi, 19, Japan, p. 329.

Intrat în redacţie: 8.II.1986

GHEORGHE-ALEXANDRU
MATEESCU
DOINA MATEESCU

Efectul adaosurilor de stibiu în aliaj și al acidului fosforic în electrolit asupra coroziunii plumbului și a degajării oxigenului în sistemul electrochimic $Pb/PbO_2/H_2O/O_2/H_2SO_4+H_3PO_4$

C.Z.: 620.193: 546.817

Sînt prezentate rezultatele obținute prin metoda potențiodinamică privind comportarea la polarizare a plumbului și a aliajelor sale cu stibiu. Sînt studiate efectele creșterii progresive a temperaturii și ale adaosului de acid fosforic în electrolit asupra compoziției filmelor obținute și proceselor de electrod. Adaosurile de acid fosforic în soluția de acid sulfuric produc o puternică pasivare a proceselor anodice și catodice, inclusiv a procesului de degajare a oxigenului. Supratensiunea degajării oxigenului crește în prezența acidului fosforic.

The results obtained by the potential-dynamic method regarding the behaviour of lead and its alloys to polarization are presented. The effects of the temperature progressive growth and of the phosphoric acid addition to the electrolyte on the film composition and on the electrode processes are presented. The phosphoric acid addition to the sulphuric acid solution strongly passivates the anodic and catodic processes as well as the oxygen generation process. The overtension of the oxygen generation grows in the presence of the phosphoric acid.

Приводятся полученные потенциодинамическим методом результаты о поведении при поляризации свинца и его сплавов с сурьмой. Изучаются эффекты постепенного увеличения температуры и добавки фосфорной кислоты в электролит на состав полученных пленок и на электродные процессы. Добавки фосфорной кислоты в раствор серной кислоты вызывают сильную пассивацию анодных и катодных процессов, в том числе процесса выделения кислорода. Перенапряжение выделения кислорода растет в присутствии фосфорной кислоты.

În ultimii ani s-au făcut progrese considerabile în ceea ce privește studiul compoziției filmelor anodice formate pe plumb în soluții de acid sulfuric [1—4]. Au fost prezentate modele teoretice [5—8] care încearcă să explice formarea și stabilitatea în aceste filme a bioxizilor de plumb instabili termodinamic în anumite condiții de aciditate [9].

Influența considerabilă a unor adaosuri de aliaje asupra comportării plumbului la polarizare a fost prezentată [8, 10] în legătură cu comportarea unor astfel de aliaje în grătarele bateriilor plumb—acid sulfuric.

Adăugarea în electrolit a unor substanțe, ca: acid fosforic, sulfat de cobalt, acid boric, s-a dovedit că influențează procesele de electrod [11—14].

În lucrare sînt prezentate rezultatele obținute la studiul prin metoda potențiodinamică a comportării la polarizare a plumbului și a aliajelor sale cu stibiu. Sînt urmărite efectele creșterii progresive a temperaturii și ale adaosului de acid fosforic în electrolit asupra compoziției filmelor obținute și a proceselor de electrod.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Măsurătorile electrochimice au fost efectuate utilizînd un ansamblu Radelkis compus din potențiostat, pilot automat, microampermetru și un compensator al căderii ohmice pe celulă.

Electrozii de lucru au fost confecționați din plumb pur (99,99%) sau din aliaje plumb—stibiu. Suprafața expusă electrolitului a fost de 0,50 cm². Pentru micșorarea rezistenței chimice a fost folosită o celulă cu un singur compartiment, în care electrodul de lucru situat în centrul celulei este înconjurat de electrodul auxiliar format dintr-o sită de platină.

Toate potențialele au fost măsurate în raport cu electrodul $Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$.

Celula electrochimică și schema instalației electronice au fost descrise amănunțit într-o lucrare anterioară [10].

Electrozii de lucru au fost polizați mecanic și tratați chimic după tehnici-standard.

Dr. ing. GHEORGHE ALEXANDRU MATEESCU, Întreprinderea „Acumulatorul — București.
Ing. DOINA MATEESCU, Institutul de Fizică și Tehnologia Materialelor, Măgurele — București.

Pentru a îndepărta orice urmă de oxizi de pe suprafaţa electrozilor de plumb, aceştia erau polarizaţi catodic timp de 45 min, la −2700 mV şi numai după aceea se trasau curbele de polarizare.

Electroliţii de bază au fost soluţii apoase de diferite concentraţii ale acidului sulfuric.

S-au utilizat adaosuri de acid fosforic Merck.

REZULTATE ŞI DISCUŢII

În figura 1 sînt prezentate curbe de polarizare a plumbului 99,99% în soluţie de acid sulfuric 1,05 g/cm³ şi a aliajului plumb — 2,75% stibiu, în aceeaşi soluţie.

În figura 2 sînt prezentate primele patru curbe de polarizare ale plumbului pur în soluţie de acid fosforic 1,05 g/cm³; curbele prezentate în figurile 1 şi 2 au fost obţinute lucrîndu-se cu aceeaşi viteză de baleiaj (5 mV·s^{-1}) şi la aceeaşi temperatură (20±0,1°C).

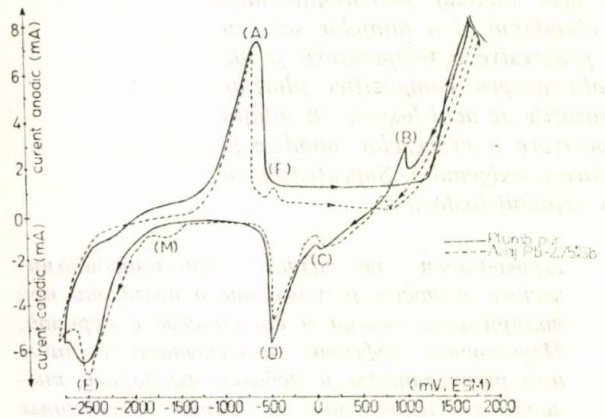


Fig. 1. Curbe de polarizare (ciclul 8) obţinute pe plumb pur (—) şi aliaj plumb-stibiu (— — —) în soluţie de H_2SO_4, 1,05 g/cm³. Viteza de baleiere a potenţialului 5 mV·s^{-1}. Temperatura 20 ± 0,1°C.

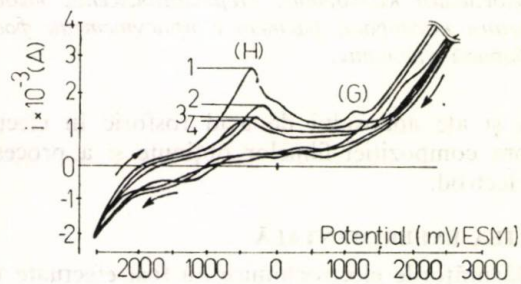


Fig. 2. Curbe de polarizare a plumbului pur în soluţii de acid fosforic 1,05 g/cm³. Cifrele de pe curbe reprezintă numărul ciclului. Viteza de baleiere a potenţialului 5 mV·s^{-1}. Temperatura 20 ± 0,1°C.

Potenţialul a fost baleiat de la −2 700 mV pînă la + 2 000 mV şi înapoi la − 2 700 mV, obţinîndu-se în acest fel un ciclu. Pentru fiecare determinare în parte s-au efectuat mai multe cicluri, în figura 1 fiind prezentate ciclurile 8.

Pe curba anodică crescătoare apar picuri (*A*) în domeniul de potenţial de la −1 000 la −600 mV. Picurile (*A*) corespund formării sulfatului de plumb după reacţia:

$$Pb + HSO_4^- \rightleftharpoons PbSO_4 + 2e + H^+ \qquad (1)$$

Peste potenţialul de +1 450 mV începe din nou creşterea curentului pe seama oxidării filmului anodic la bioxid de plumb, concomitent cu degajarea oxigenului pe PbO_2 format, după reacţiile:

$$PbSO_4 + 2H_2O = PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e \qquad (2)$$

$$2\,OH^- = H_2O + \frac{1}{2}O_2 + 2e \qquad (3)$$

Studiul la microscopul-electronic al peliculei de sulfat formate la polarizarea anodică a plumbului a arătat că scăderea concentraţiei de H_2SO_4 duce la creşterea dimensiunilor cristalelor de $PbSO_4$ [15]. Astfel, scăderea densităţii electrolitului de la 1,28 pînă la 1,05 g/cm³ atrage după sine creşterea de aproximativ trei ori a dimensiunii cristalelor de $PbSO_4$ formate pe pe suprafaţa electrodului.

Aceasta determină creşterea grosimii efective a peliculei de pasivizare pe măsura scăderii concentraţiei de H_2SO_4, adică creşterea capacităţii electrodului, care este egală cu 2,3—3,3 C cm^{-2}, în soluţia cu densitatea 1,05 g/cm³ şi cu 0,4—0,6 Ccm^{-2}, în soluţia cu densitatea 1,28 g/cm³.

Rezultatele obţinute sînt explicate în lucrările [15, 16] prin creşterea solubilităţii $PbSO_4$ odată cu scăderea concentraţiei electrolitului. Creşterea solubilităţii $PbSO_4$ contribuie la mărirea vitezei de creştere a cristalelor acestei sări (în comparaţie cu viteza de formare de noi centre de cristalizare).

În intervalul de potenţial cuprins între −300 şi +1 450 mV, curentul are o valoare mică şi aproximativ constantă.

Această zonă de potenţial este denumită, de obicei, zona transpasivă.

P a v l o v şi P o p o v a [17] au arătat că fenomenul de pasivizare este determinat de procesele care se desfăşoară în spaţiile dintre cristalele de $PbSO_4$ care formează un strat policristalin pe suprafaţa electrodului. P a v l o v şi P o p o v a disting o pasivitate stabilă şi una instabilă a plumbului.

Caracterul pasivităţii este determinat de dimensiunile interspaţiilor dintre cristalele de $PbSO_4$, unde sînt localizaţi sulfaţii bazici sau oxizi de plumb.

Dacă dimensiunile interspaţiilor dintre cristale sînt foarte mici (de ordinul diametrului ionilor), pelicula de sulfat se comportă ca o membrană selectiv permeabilă.

Ionii caracterizaţi prin dimensiuni mici (H_2O^+, OH^- şi Pb^{2+}) pot atinge suprafaţa metalului, în timp ce accesul ionilor de sulfat, care sînt mai mari, este îngreunat în mare măsură.

În acest caz, electrolitului de lîngă suprafaţa plumbului se alcalinizează, ceea ce atrage după sine depunerea sulfaţilor bazici de plumb, care pasivizează stabil electrodul.

Dacă, însă, distanţele dintre cristalele de $PbSO_4$ depăşesc valorile menţionate, atunci pasivitatea are loc numai în timpul polarizării anodice. Cînd polarizarea încetează, sulfaţii bazici aflaţi în interspaţiile cristalelor se dizolvă şi electrodul se depasivizează în mod spontan.

În stratul de sulfat există, de regulă, interspaţii cristaline de ambele tipuri.

Autorii lucrării [17] au observat şi o pasivizare spontană a plumbului, care se desfăşoară, însă, de obicei foarte lent.

În lucrările [8, 10, 12] s-a arătat că intensitatea curentului I_{max} în punctul de maxim (A) este direct proporțională cu concentrația acidului sulfuric și cu rădăcina pătrată din viteza $\left(V = \frac{dE}{dt}\right)$ de variație a potențialului.

În cazul formării de sediment insolubil, a cărui creștere este asigurată de difuziunea staționară, teoria metodei potențiodinamice lineare conduce la următoarea relație a densității curentului în punctul de maxim:

$$I_{max.} = 3{,}67 \cdot 10^5 \cdot Z^{\frac{3}{2}} D^{\frac{1}{2}} C V^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

unde:

Z este sarcina ionilor care reacționează pe suprafața electrodului;
D — coeficientul de difuziune;
C — concentrația acestor ioni în profunzimea soluției.

Datele experimentale prezentate (fig. 1) corespund ecuației (4), ceea ce indică rolul important al difuziunii în cinetica formării stratului pasivizator pe plumb.

În funcție de panta curbelor prezentate în figura 1, cu ajutorul relației (4) se poate determina coeficientul de difuziune, care este egal cu $D = 1{,}06 \cdot 10^{-5}\ cm^2 \cdot s^{-1}$.

La baleierea inversă a potențialului se constată apariția unui pic de oxidare (B) în domeniul de potențial de la +1 000 la +800 mV, urmat de un pic de reducere (C) și două picuri mari de reducere (D) și (E) (tabelul 1).

Tabelul 1

POTENȚIALUL DE PRODUCERE A PRINCIPALELOR REACȚII ELECTROCHIMICE ÎN INTERVALUL DE POTENȚIAL CARACTERISTIC FUNCȚIONĂRII ELECTROZILOR BATERIEI PLUMB—ACID SULFURIC

Numărul ecuației	Picul	Potențialul de producere, V, E.S.M.
1	A	$E_A = -971$
2 și 3	O	$E_O = 1{,}467$
5	B	$E_B = 0{,}876$
6	C	$E_C = 0{,}034$
7	D	$E_D = -0{,}497$
8	M	$E_M = -1{,}658$
10	H	$E_H = -0{,}326$
11	G	$E_G = +1{,}225$

Notă:
E.S.M. = electrod sulfat mercuros ($Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$).

În conformitate cu datele prezentate [10], în zona de potențial a picului (B) este posibilă desfășurarea următoarei reacții de oxidoreducere:

$$3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O \rightleftharpoons Pb_2O_3 + 3SO_4^{2-} + 10H^+ + 4e \quad (5)$$

Primul pic de reducere (C) reprezintă, probabil, reducerea α-PbO_2.

$$\alpha\text{-}PbO_2 + 2e + H^+ \rightleftharpoons HPbO_2^- \quad (6)$$

Picurile (D) reprezintă reducerea seriei de sulfați bazici, probabil, după următoarea reacție:

$$4\,PbO \cdot PbSO_4 + 10e + 9H^+ = 5Pb + HSO_4^- + 4H_2O \quad (7)$$

Picurile (E) reprezintă reducerea ionilor Pb^{2+} la plumb metalic. Deplasarea ulterioară a potențialului în sens negativ este determinată de procesul de degajare a hidrogenului.

Prezența stibiului în aliaj determină apariția unui nou pic, (F) pe curba anodică crescătoare (fig. 1). Acest pic de oxidare corespunde formării sulfatului de stibiu sau a unei alte combinații a stibiului de altă compoziție (probabil SbO^+).

Curbele de polarizare la reducerea catodică a peliculei de bioxid de plumb pe aliajul plumb — stibiu sînt similare, în general, cu curbele obținute pe electrodul de plumb.

D o w s o n [23] menționează faptul că Sb se poate depune pe electrod în timpul polarizării catodice, în urma unei reacții de substituție electrochimică (picul M) de tipul:

$$2SbO^+ + 3\,Pb + 3\,H_2SO_4 = 2\,Sb + 3\,PbSO_4 + 2\,H_3O^+ \quad (8)$$

În figura 2 sînt prezentate cîteva curbe de polarizare a plumbului pur în soluții de acid fosforic 1,05 g/cm³. Pe ramura anodică crescătoare apare un pic (H) urmat de un altul (G) în zona de potențial cuprinsă între +1 050 și +1 250 mV.

V o s s [18] a pus în evidență experimental, prin măsurători galvanostatice, existența a două reacții anodice în sistemul plumb—acid fosforic:

$$Pb + HPO_4^{2-} \longrightarrow PbHPO_4 + 2e \quad (9)$$

$$PbHPO_4 + 2H_2O = \alpha\text{-}PbO_2 + H_2PO_4^- + 3H^+ + 2e \quad (10)$$

O analiză termodinamică a sistemului $Pb\text{-}H_2SO_4 - H_3PO_4$ făcută de B u l l o c k [19—21] demonstrează existența fosfaților de plumb bivalent $PbHPO_4$ și $Pb_3(PO_4)_2$, primul fiind solubil în soluții foarte acide, iar cel de-al doilea la pH-uri mai mari.

Deoarece picul (G) dispare în soluții acide $H_2SO_4 - H_3PO_4$ este probabil că el corespunde oxidării $Pb_3(PO_4)_2$ după o ecuație de tipul:

$$Pb_3(PO_4)_2 + 6H_2O \rightarrow 3\alpha\text{-}PbO_2 + 2PO_4^{2-} + 12H^+ + 6e \quad (11)$$

iar picul (H) corespunde reacției (10).

La repetarea ciclurilor, pelicula formată devine mai compactă, protecția pe care o conferă suprafeței electrodului este mai mare, reacțiile anodice fiind mai puțin intense (odată cu mărirea numărului de cicluri succesive).

Din figura 2 se remarcă faptul că pe ramura catodică a curbelor de polarizare nu apar picuri bine evidențiate. O explicație a acestei comportări se poate da în legătură cu rezultatele prezentate de B u l l o c k [22], conform cărora, la polarizarea anodică a plumbului în soluții de H_2SO_4, aproximativ 3% din suprafața electrodului este acoperită cu specii ireversibile de PbO_2, iar în prezența acidului fosforic se formează un monostrat continuu de specii ireversibile.

Deoarece, totuși, curentul catodic este diferit de zero, procesele catodice decurg, probabil, sub forma unor curenți-limită, fără apariția de picuri.

În figura 3 sînt prezentate curbe de polarizare obținute pe plumb pur la polarizare într-o soluție de acid sulfuric (1,05 g/cm) cu 1% vol. adaos H_3PO_4. Sînt prezentate curbele obținute pentru ciclul 8. S-a lucrat la trei temperaturi diferite (20, 55 și 75°C).

Comparînd curbele de polarizare obținute în prezența acidului fosforic cu cele obținute în absența acestuia (fig. 1, 2 și 3 a) se remarcă unele deosebiri.

Primul maxim de oxidare obținut pe ramura anodică crescătoare (care va fi notat cu $A-H$) este probabil un maxim comun de sulfat de plumb (produs conform ecuației 1, picul A) și fosfatului de plumb bivalent (picul H).

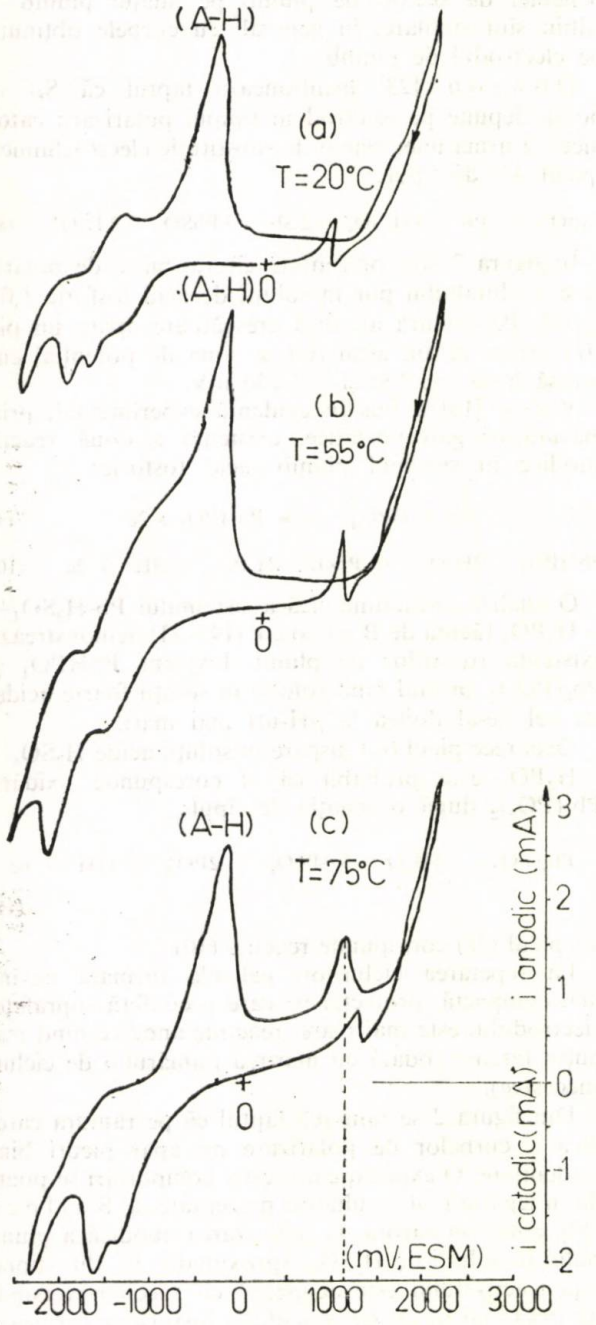


Fig. 3. Curbe de polarizare a plumbului pur în soluții mixte de $H_2SO_4 - H_3PO_4$. Adaosul de acid fosforic este de 1% vol. Viteza de baleiere a potențialului 5 $mV \cdot s^{-1}$. Temperatura: $a = 20°C$; $b = 55°C$; $c = 75°C$.

Potențialul corespunzător picului $(A-H)$ este situat ca valoare între potențialele de producere a picurilor A (fig. 1) și H (fig. 2), ceea ce întărește ipoteza prezentată.

Curbele de polarizare din figura 3 confirmă efectul de „inhibare" pe care îl produce prezența acidului fosforic (discutat pe larg în legătură cu fig. 2). Astfel, curentul maxim pentru picul $(A-H)$ este de circa 3 ori mai mic decît în cazul polarizării plumbului pur în soluția de acid sulfuric fără adaos de acid fosforic, fiind comparabil cu cel din soluțiile de acid fosforic: ($I_A = 7{,}5$ mA; $I_H = 2{,}8$ mA; $I_{A-H} = 2{,}4$ mA).

La creșterea temperaturii (fig. 3, b și 2 c) atît procesele anodice, cît și cele catodice sînt intensificate.

Pe curbele de polarizare înregistrate la polarizarea plumbului pur în soluții mixte de $H_2SO_4-H_3PO_4$, la temperatura 75°C, apare bine evidențiat un maxim datorat oxidării ionilor Pb^{2+} la Pb^{4+}.

Potențialul de producere a acestei reacții fiind de circa +1 125 mV (E.S.M.), se presupune că are loc, în această zonă de potențial, producerea α-PbO_2.

În figurile 4 și 5 sînt prezentate curbe de polarizare obținute pe aliajul plumbului cu 2,63% Sb, la două temperaturi de lucru diferite (20 și 55°C) și la creșterea progresivă a adaosului de acid fosforic în electrolit.

Prezența stibiului în aliaj face ca alura generală a curbelor de polarizare din figurile 4 și 5 să fie diferită de cea a curbelor prezentate în figura 3, în absența stibiului.

Analizînd comparativ curbele din figurile 3, 4 și 5, se constată că prezența stibiului în aliaj determină apariția picului (F), pe curba anodică crescătoare. Așa cum s-a mai arătat, acest pic corespunde unei reacții de oxidare a stibiului din aliaj.

Adaosul de stibiu influențează și supratensiunea de degajare a oxigenului, în sensul că aceasta este mai mare în cazul prezenței stibiului.

Comparativ cu electrodul de plumb, pur, prezența stibiului în aliaj reduce înălțimea picurilor (A) și (H). La creșterea adaosului de acid fosforic (1%) picul (H), corespunzător producerii $PbHPO_4$, are înălțimea mai mare decît picul A, corespunzător producerii $PbSO_4$.

Influența adaosului de acid fosforic este remarcată și în ceea ce privește înălțimea picului (O_1), corespunzător producerii α-PbO_2. Pentru adaosuri mai mici de acid fosforic, înălțimea picului (O_1) este mai mare, dar scade la creșterea conținutului de H_3PO_4.

Explicația acestui fenomen se poate da pe baza datelor prezentate în legătură cu comportarea la polarizare a plumbului și aliajelor sale în soluții „pure" de acid fosforic. În figurile 6 și 7 sînt prezentate curbe de polarizare obținute pe aliajul plumbului cu 9,87% Sb, la două temperaturi diferite (20 și 55°C) și în condițiile unor adaosuri progresive de acid fosforic.

Principalul efect al măririi conținutului de stibiu din aliaj și al creșterii conținutului de H_3PO_4 îl constituie „inhibarea" proceselor anodice și catodice. Înălțimea picurilor (A) și (H) în cazul adaosului de 9,87% Sb este de circa trei ori mai mică, decît în cazul unui adaos de numai 2,63% stibiu.

Înălțimea picului (F) crește proporțional cu cantitatea de stibiu adăugată în aliaj.

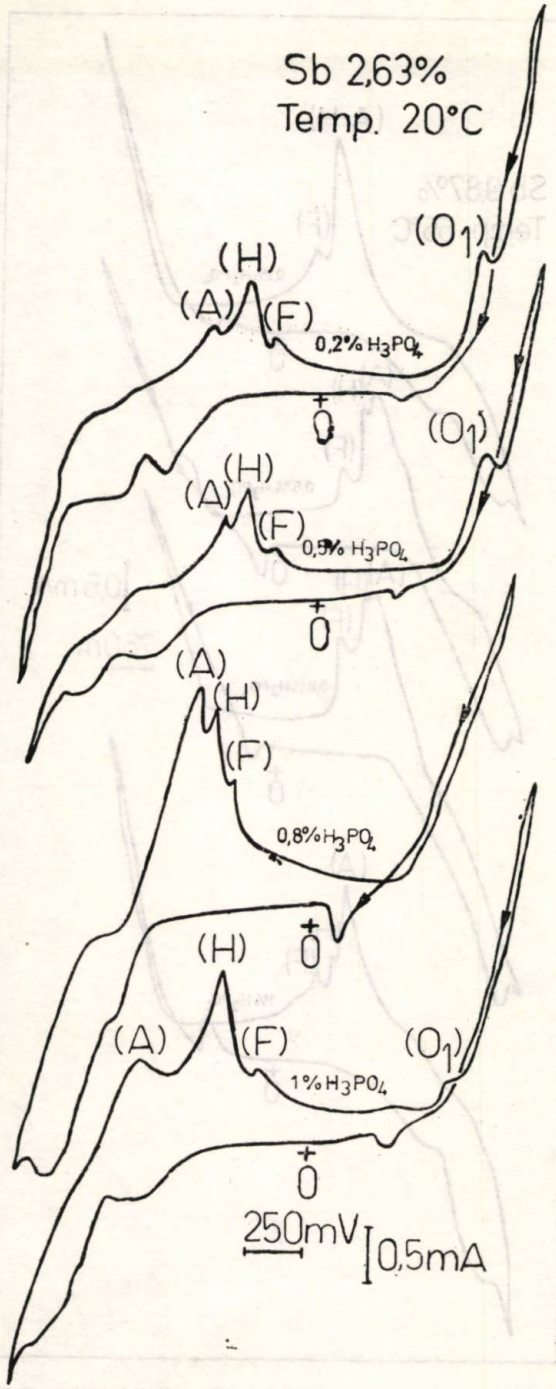


Fig. 4. Curbe de polarizare a aliajului Pb — 2,63% Sb în soluții mixte de H_2SO_4 — (X %) H_3PO_4. Temperatura 20°C. Viteza de baleiaj a potențialului 5 $mV \cdot s^{-1}$.

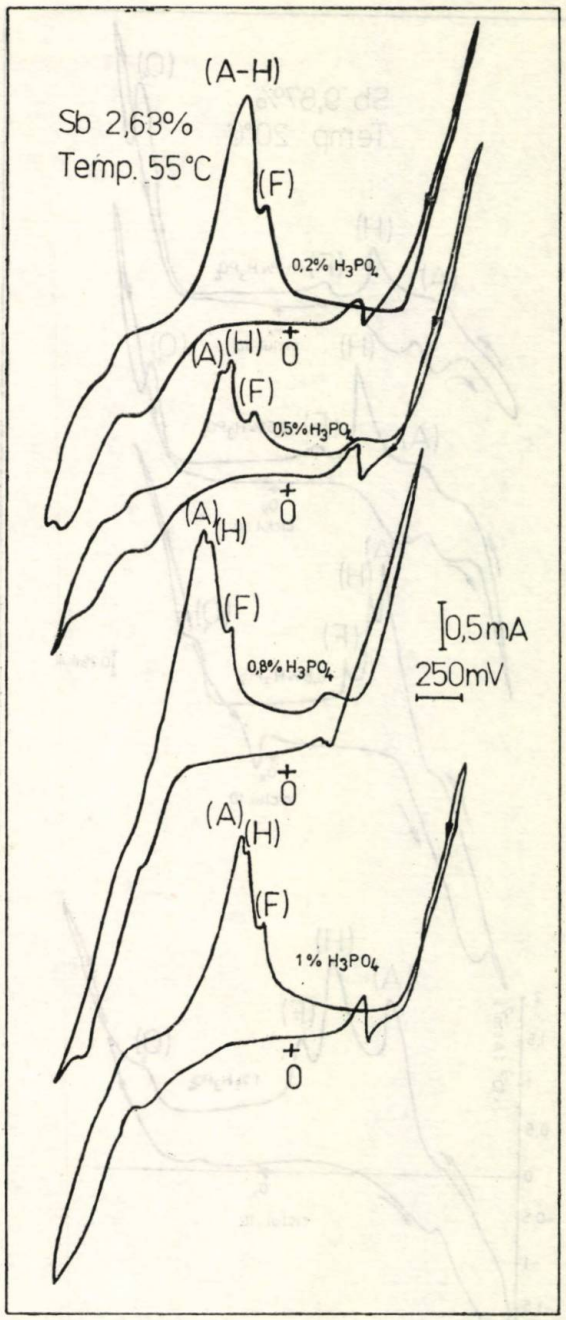


Fig. 5. Curbe de polarizare a aliajului Pb — 2,63% Sb în soluții mixte de H_2SO_4 — (X %) H_3PO_5. Temperatura 55°C. Viteza de baleiaj a potențialului 5 $mV \cdot s^{-1}$.

Efectul creşterii conţinutului de acid fosforic în soluţia mixtă de electrolit se remarcă mai ales pe ramura catodică a curbelor de polarizare. La adaosuri mai mici de H_3PO_4, $X \in (0{,}2 \div 0{,}5)$, ramura catodică tinde să aibă o alură similară cu cea obţinută în cazul absenţei H_3PO_4.

În cazul unor cantităţi mai mari de H_3PO_4 ($X > 0{,}5\%$) alura ramurii catodice a curbelor de polarizare este asemănătoare cu cea obţinută în soluţii „pure" de acid fosforic.

Studiind comparativ curbele de polarizare obţinute pe plumb şi aliajele sale cu stibiu în soluţii de acid sulfuric şi în soluţii mixte H_2SO_4—H_3PO_4 se pot defini mai clar cîteva dintre efectele adaosului de acid fosforic.

În primul rînd, se remarcă o puternică pasivare a proceselor anodice, dovedită de descreşterea înălţimii tuturor picurilor anodice şi, mai ales, de scăderea cantităţilor de PbO_2 format. Chiar şi reacţia de descărcare a oxigenului gazos este defavorizată de adaosul de acid fosforic şi, mai ales, de creşterea cantităţilor acestuia.

Un efect similar s-a înregistrat în ceea ce priveşte procesele catodice.

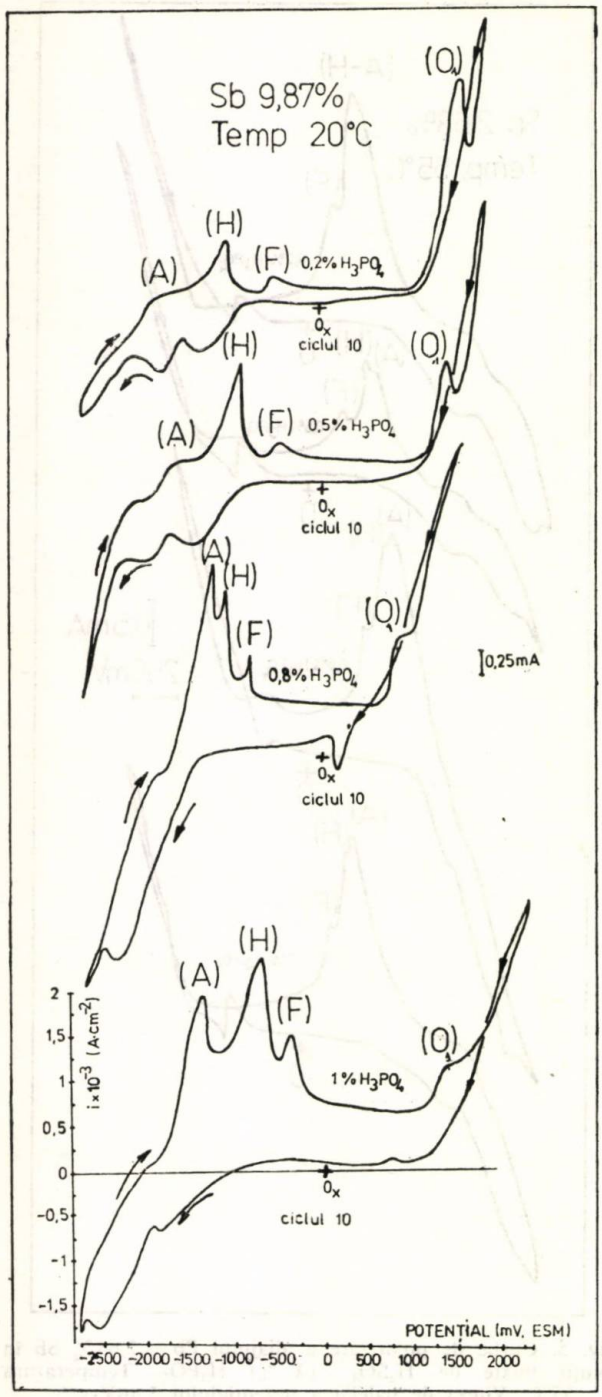


Fig. 6. Curbe de polarizare (ciclul 10) a aliajului Pb — 9,87% Sb în soluții mixte de H_2SO_4 — (X %) H_3PO_4. Temperatura 20°C. Viteza de baleiaj a potențialului 5 mV·s^{-1}.

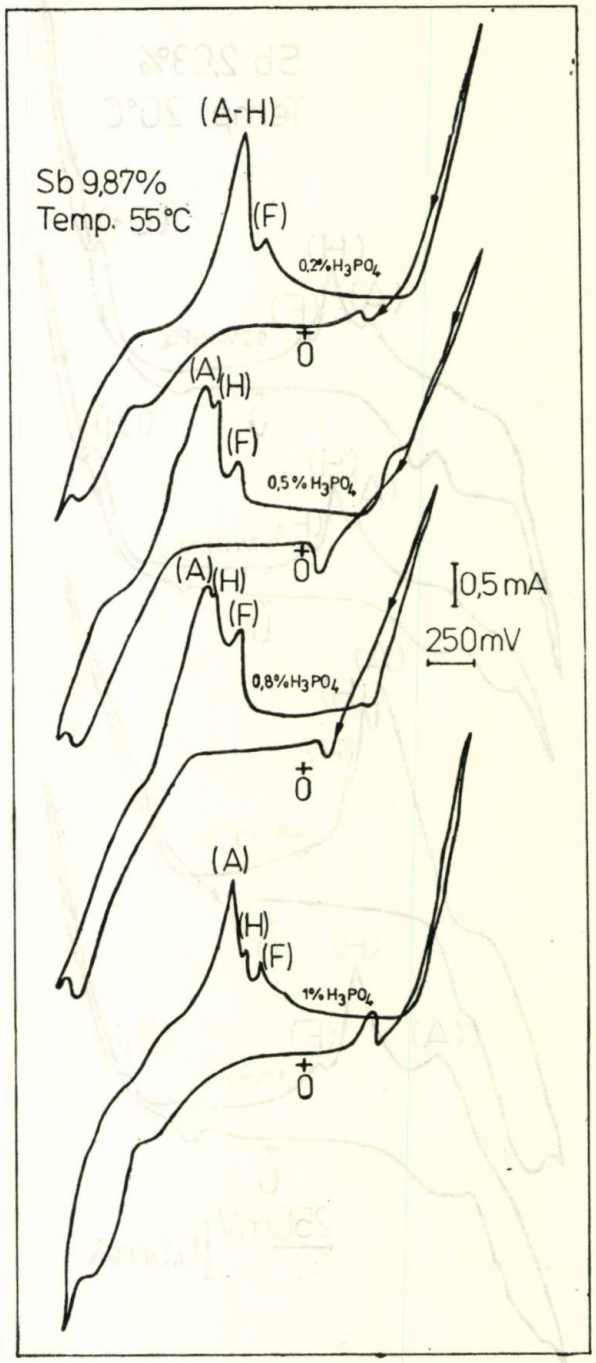


Fig. 7. Curbe de polarizare (ciclul 10) a aliajului Pb — 9,87% Sb în soluții mixte de H_2SO_4 — (X, %) H_3PO_4. Temperatura 55°C. Viteza de baleiaj a potențialului 5 mV·s^{-1}.

Supratensiunea degajării oxigenului crește la adăugarea de acid fosforic (a se vedea, comparativ, fig. 1, 3, 6 și 7).

Creșterea temperaturii electrolitului are efecte interesante asupra parametrilor curbelor de polarizare. Cel mai semnificativ dintre acestea este intensificarea desfășurării proceselor anodice și catodice. Ca exemplu, pentru $X = 0{,}8\%$ H_3PO_4, la temperatura de 20°C, $I_F = 0{,}525$ mA, iar la 55°C valoarea curentului, corespunzătoare acestui maxim, este de circa trei ori mai mare (1,55 mA).

CONCLUZII

În urma comportării la polarizare a plumbului și aliajelor sale cu stibiu, se pot trage următoarele concluzii:

Stadiul inițial al polarizării plumbului îl constituie, de regulă, formarea de $PbSO_4$. În urma ecranării suprafeței electrodului de către pelicula de sulfat, are loc creșterea densității curentului; la deplasarea potențialului spre valori mai electropozitive, devine posibilă formarea de compuși Pb^{2+} și, în final, a PbO_2. Caracterul curbelor de polarizare la potențiale mai electropozitive ca Pb^{2+}/Pb^{4+} se complică, deoa-

rece, pe lîngă procesele de oxidare a plumbului la aceste potenţiale, are loc şi degajarea de oxigen. Viteza primului proces scade în timp din cauza scăderii suprafeţei neoxidate a electrodului, iar viteza de degajare a oxigenului creşte deoarece creşte suprafaţa bioxidului de plumb pe care se desfăşoară acest proces. La reducerea catodică a peliculelor de bioxid de plumb s-au observat, în primul rînd, picuri corespunzătoare sistemelor $PbO_2/PbSO_4$ şi $PbSO_4/Pb$. Mai apar în jurul potenţialului de +900 mV (faţă de F.S.M.) reacţii de oxidare, cu formarea unor oxizi de tipul Pb_2O_3 sau Pb_3O_4.

În procesul de ciclare a unui electrod din aliaj plumb—stibiu, pe lîngă $PbSO_4$ şi PbO_2, pe curba de polarizare anodică se observă apariţia unui maxim în jurul potenţialului de −300 mV. Se consideră că acesta se datorează formării sulfatului de stibiu sau a unei combinaţii a stibiului de altă compoziţie (probabil SbO^+). Stibiul introdus în aliaj reduce supratensiunea oxigenului pe bioxidul de plumb format.

Curbele de polarizare obţinute pe plumb pur în soluţii de acid fosforic sînt foarte diferite de cele obţinute în aceleaşi condiţii în soluţii de acid sulfuric. Adaosurile de acid fosforic în soluţie de acid sulfuric, produc o puternică pasivare a proceselor anodice, dovedită de descreşterea înălţimii tuturor picurilor anodice şi, mai ales, de scăderea cantităţilor de PbO_2 format.

De altfel, adaosurile de acid fosforic pasivează drastic şi procesele catodice. Supratensiunea degajării oxigenului este crescută de adaosurile de acid fosforic.

Biblioguafie

1. BURBANK, I., SIMON, A. C. şi WILLIHNGANZ, F., „Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", **8**, New York, 1971, p. 157.
2. PAVLOV, D., şi POPOVA, R., Electrochim. Acta, **15**, 1970, p. 1 483.
3. PAVLOV, D., POULIEFF, C. N., KLAJA, E. şi IORDANOV, N., J. Electrochem. Soc., **116**, 1969, p. 316.
4. PAVLOV, D., ILIEV, V., PAPAZOV, G. şi BASHTAVELOVA, E., Y. Electrochem. Soc., **121**, 1974, p. 854.
5. VALERIOTE, E. M. L. şi GALLOP, L. D., J. Electrochem Soc., **124**, nr. 3, 1977, p. 370.
6. RUETSCHI, P. şi ANGSTADT, R. M. J. Electrochem. Soc., **111**, 1964, p. 1 323.
7. RUETSCHI, P., Electrochem. Soc., **120**, 1973, p. 331.
8. MATEESCU, A. şi MATEESCU, D., Rev. Chim. (Bucureşti), **37**, nr. 10, 1986, p. 906.
9. BARNES, S. C. şi MATHEISON, R. T. în „Batteries" Edited by D.H. Collins, 1965, p. 41.
10. MATTESCU, A., Teza de doctorat, Inst. Politehnic — Bucureşti, 1986.
11. DASOIAN, J. A. şi AGUF, I. „Sovremennaia teoria svintovogo accumuliatora", Ed. Energhia, Leningrad, 1975.
12. STERNBERG, S., MATEESCU, A., BRÎNZOI, V. şi APĂTEANU, L. Electrochimica, Acta, sub tipar.
13. STERNBERG, S., MATEESCU, A., BRÎNZOI, V. şi APĂTEANU, L. Revue Roumanie de Chimie, **11**, 1985, p. 955.
14. MAHATO, B. K., J. Electrochemical Soc., **126**, 1979, p. 360.
15. MEITZLER, H. şi SCHWARZ, W., Electroch. Acta, **11**, 1966, p. 111.
16. STERNBERG, S., MATEESCU, A., BRÎNZOI, V. şi APĂTEANU, L. Rev. Roumaine Chim., **9**, 1984, p. 727.
17. PAVLOV, D. şi POPOVA, R., Electrochemical Acta, **9**, 1970, p. 1 483.
18. VOSS, E., Second International Symposiumon Batteries, Bournemouht 1960.
19. BULLOCK, R. K. şi MECLELLAND, D. H., J. Electrochem. Soc., **124**, 1977, p. 1 478.
20. BULLOCK, R. K., J. Electrochem. Soc., **126**, nr. 3, 1979, p. 360.
21. BULLOCK, R. K., J. Electrochem. Soc., **126**, nr. 11, 1979, p. 1 848.
22. BULLOCK, R. K. şi TIEDEMAN, W. T., J. Electrochem. Soc., **10**, 1980.
23. DOWSON, J. L., VLI Intern. Symp. on Power Sours, Braiton, 1970.

Intrat în redacţie: 8.XI.1986

recenzii

D. DRIMER şi I. DEMETRESCU: **Fibre de carbon.** Seria „Tehnica la zi", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1986, 143 pag.

Lucrarea structurată în şapte capitole propune o trecere în revistă a datelor la zi referitoare la fibrele de carbon, care, ca materiale compozite, au numeroase aplicaţii în domeniile de vîrf ale tehnicii contemporane.

În primul capitol, se face o introducere în domeniul materialelor şi o clasificare a materialelor neconvenţionale. În cel de-al doilea capitol, se face o incursiune în istoria dezvoltării materialelor compozite cu fibre. Se prezintă succint fibrele de celuloză, de sticlă, de azbest, de Kevlar, de grafit şi de carbon. Capitolul al treilea se ocupă de denumirile uzuale şi de clasificările materialelor pe bază de fibre de carbon. Capitolul al patrulea se referă la unele proprietăţi generale ale materialelor compozite şi valori caracteristice pentru proiectarea pieselor, de mare însemnătate la alegerea şi utilizarea compozitelor pentru domeniile de vîrf ale tehnicii. În acest capitol, se fac unele aprecieri de marketing cu privire la evoluţia utilizării materialelor compozite în diverse sectoare economice şi tendinţele de creştere a producţiei în diverse ţări. Astfel, capacităţile de producţie a fibrelor carbon au evoluat de la 100−200 t/an la 500−1 000 t/an.

În capitolul al cincilea, se descrie carbonul şi fibrele de carbon pentru ca, în capitolul al şaselea, să se treacă la tehnologiile de obţinere a fibrelor de carbon din reziduuri (smoală, gudroane) din fibre textile, în special din cele de tip acrilic. Tot în acest capitol sînt prezentate tehnologiile de obţinere a Whiskersurilor, care sînt materiale constituite din oxid de aluminiu, carbură de siliciu, nitrură de siliciu, nitrură de aluminiu şi carbon. Aceste fibre sînt folosite mai ales ca materiale de armare pentru unele răşini. În continuare, în acest capitol sînt descrise tehnologiile de pregătire a fibrelor în vederea realizării materialelor compozite, tehnologiile de obţinere a materialelor compozite pe bază de fibre carbon, tehnologiile de formare a componentelor şi structurilor din materiale compozite şi tehnologiile pentru formarea componentelor din materiale compozite hibride cu fibre scurte orientate.

Ultimul capitol, al şaptelea, cuprinde o prezentare a unor aplicaţii ale materialelor compozite în construcţia autovehiculelor, la structurile avioanelor, în astronautică etc. Volumul se încheie cu o bibliografie selectivă.

Lucrarea scrisă clar, precis şi concis este accesibilă tuturor categoriilor de specialişti din domeniul chimiei, care doresc să cunoască date în legătură cu fibrele de carbon, care pătrund tot mai mult, prin aplicaţiile lor, în domeniul construcţiilor de maşini, în medicină ca biocomponente şi, în viitor, se vor găsi noi domenii de utilizare.

C. A. COCIASU

ALECSANDRU PAVEL

Acţiunea distructivă a azotului tehnologic în componentele tubulare ale cuptoarelor petrochimice

C.Z.: 66.041:546.17

Se analizează mecanismul nitrogenării tehnologice a oţelurilor folosite în construcţia de componente tubulare ale cuptoarelor petrochimice moderne, insistîndu-se asupra cedărilor corespunzătoare prin blistering. Se prezintă cîteva cazuri de avariere ca efect direct al acţiunii distructive a azotului atomar activ.

The mechanism of the technological nitrogenation of the steels used to the manufacturing of tubular components of up-to-date petrochemical ovens is analysed emphasizing the corresponding blistering come-backs. Several failure cases as an effect of the destructive activity of the active atomic nitrogen are presented.

Анализируется механизм технологического азотирования сталей, использующихся в конструкции трубчатых деталей современных нефтехимических печей. Детально обсуждаются разрушения, вызываемые волдыреобразованием. Приводится несколько случаев аварий как прямой эффект разрушающего действия активного атомарного азота.

Primele cedări ale serpentinelor tubulare de cuptor, datorite acţiunii distructive a azotului tehnologic asupra oţelurilor puse în operă, au apărut în instalaţiile industriale unde existau condiţii pentru disocierea amoniacului în hidrogen şi azot. Disocierea respectivă survine la temperaturi de peste 400°C [3—5], iar cînd temperatura tehnologică depăşeşte 600°C, azotul molecular, la rîndul său, se disociază şi formează *azotul atomar* activ, care difuzează în masa oţelului şi îi afectează determinant starea şi integritatea structurală. Procesul respectiv, denumit uneori *azotarea sau nitrogenarea oţelurilor*, se desfăşoară, deci, la temperaturi ridicate, în aer, în gaze de ardere şi în alte medii gazoase, eventual tehnologice, generatoare de azot atomar, mecanismul său fiind restudiat recent de către A y d i n, B ü h l e r şi R a h m e l în condiţiile oţelurilor austenitice [1]. De altfel, practic s-a constatat că oţelurile inoxidabile, care au în compoziţie Cr, Al, Ti şi alte elemente de aliere, reacţionează deosebit de activ cu azotul atomar *.

Dacă suprafaţa tehnologică a metalului nu este protejată prin intermediul unei pelicule de oxid, atunci, într-un mediu gazos de azot şi hidrogen, cum este cel din instalaţiile tehnologice industriale de fabricare a amoniacului, se produce adsorbţie de azot, urmată de disociere şi difuzie a azotului atomar în reţeaua metalică. Aici, carburile sînt metamorfozate în nitruri şi carbonituri, ceea ce are ca efect sărăcirea oţelului în crom, fragilizarea corespunzătoare şi diminuarea termorezistenţei, respectiv a refractarităţii. Termodinamica şi cinetica modificărilor şi a transformărilor structurale s-a studiat pe larg în lucrarea [1].

Într-un mediu tehnologic oxidant, însă, pelicula protectoare de oxid, practic, frînează complet difuzia azotului şi a carbonului. De această dată, azotarea/nitrogenarea sau carburarea poate deveni efectivă numai dacă pelicula protectoare de oxid se distruge mecanic (ca efect al fluajului ori al solicitării termomecanice) sau chimic.

A y d i n [1] prezintă amplu rezultatele examinărilor metalografice şi ale analizelor efectuate prin microscopul electronic privind materialele unor serpentine tubulare de radiaţie din cuptoarele de încălzire şi probele unor oţeluri recoapte în aer, arătînd că azotarea/nitrogenarea oţelurilor survine după un anumit timp de funcţionare sub sarcină, în funcţie de temperatura şi geometria elementului dat. Astfel, ea se poate constata după 25 000 h la 900°C, după 1000 h la 1 000°C şi după numai 100 h la 1 100°C.

În legătură directă cu avariile serpentinelor tubulare ale cuptoarelor tehnologice de încălzire, provocate de azotarea (nitrogenarea) metalului, numeroase cercetări [2] au avut ca obiect oţelurile termorezistente Cr/Ni de tip 30/20, stabilindu-se că diminuarea rezistenţei lor mecanice este condiţionată de conţinutul ridicat în azot şi carbon. De fiecare dată, mecanismul procesului distructiv s-a studiat minuţios, implicîndu-se numeroase analize chimice, efectuate pe probe de metal prelevate, în straturi, din diferite zone ale elementelor tubulare de cuptor afectate în condiţii de exploatare. În paralel, datele referitoare la oţelurile puse în operă şi, deci, aflate în exploatare s-au comparat permanent cu cele privind starea iniţială şi cu cele ale unor oţeluri noi.

* Fenomenul respectiv s-a mai întîlnit cu ocazia studierii funcţionării reactoarelor nucleare, la care evacuarea căldurii se realizează prin intermediul unui curent de azot pur.

Prof. dr. ing. ALECSANDRU PAVEL, Institutul de Petrol şi Gaze — Ploieşti.

Se prezintă, mai întîi, cedarea unui element tubular rectiliniu (fig. 1), turnat centrifugal dintr-un oţel Cr/Ni de tip 30/20, care, fiind integrat în sistemul unei serpentine tubulare de cuptor RC→reformare catalitică, a funcţionat numai 2 600 h. În condiţiile avariei, de partea inferioară a ramurii de serpentină tubulară, orientată înspre flacără, a apărut brusc o mare ruptură, o întreagă porţiune de perete fiind dislocată şi expulzată. Examinările postavarie au atestat că, pe durata, destul de scurtă, a exploatării, grosimea de perete (iniţial de circa 10 mm) nu s-a modificat, practic, iar supraîncălzirea locală nu s-a produs, deşi temperatura peretelui metalic a atins 1 100°C. Analiza compoziţiei chimice a metalului peretelui nu a evidenţiat abateri importante privind conţinutul în elementele de aliere de bază. Numai cantitatea de azot în metalul de bază (MB) s-a dovedit a fi ridicată: 0,29%, faţă de 0,05...0,15%, cît ar fi fost în mod normal. Studiindu-se fotografic microstructura probelor de metal, prelevate din peretele avariat, s-a constatat existenţa masivă a fazei de nitrură aciculară, asemănătoare cu faza perilitică a oţelului carbon. Ácele de nitruri traversau complet metalul, în multe locuri depistîndu-se microfisuri şi goluri. Confruntîndu-se rezultatele, s-a conchis că fragilizarea MB, soldată cu fisurarea sa şi, apoi, cu avarierea ramurii de serpentină tubulară, a fost consecinţa directă a formării fazei de nitruri, ca efect al acţiunii distructive a azotului atomar.

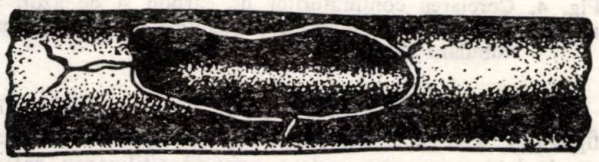


Fig. 1. Tronsonul distrus al tubulaturii rectilinii a serpentinei unui cuptor de reformare catalitică [2].

O altă avarie de tubulatură rectilinie, consemnată în literatura de specialitate [2], a apărut la serpentina tubulară a unui cuptor de cracare a metanului, după exploatarea la 1 100°C în decurs de 3 400 h. La fel ca în cazul precedent, distrugerea brutală s-a localizat de partea inferioară a tubulaturii, care, fiind orientată înspre flacără, prelua o mare densitate de flux termic. Comparîndu-se rezultatele analizelor chimice, efectuate pe eşantioane de MB prelevate din diferite zone ale aceleiaşi secţiuni transversale de element tubular, s-a constatat că, în vecinătatea porţiunii cedate fragil, exista o cantitate mare de C legat sub forma carburilor de tip Me_7C_3 (4,92...5,12%, faţă de 0,20...0,60%, cît permitea standardul). La locul distrugerii propriu-zise, s-au mai depistat grafit liber (5%) şi particule uniform distribuite de nitruri, în apropierea ultimelor existînd o mulţime de microfisuri. Examinarea probelor de MB, din aceeaşi secţiune transversală, prelevate în straturi succesive în direcţia radială de la suprafaţa interioară tehnologică (SIT) spre suprafaţa exterioară tehnologică (SET), a indicat *carburarea* elementului tubular avariat, la SIT, pe o adîncime de pînă la 3 mm (în macrostructură fiind prezente carburi de tipul $Me_{23}C_6$). Evident, aceasta a favorizat coborîrea drastică a punctului de topire al oţelului utilizat şi, de asemenea, difuzia azotului în masa MB (în aval de frontul fazei carburice, datorită solubilităţii proaste în aceasta).

În urma saturării ridicate a oţelului (MB) în carbon, într-o altă împrejurare, o ramură rectilinie a unei serpentine tubulare de cuptor RC, care funcţiona la circa 1 100°C, s-a distrus după 4 700 h de serviciu neîntrerupt. Secţionarea transversală a elementului tubular afectat a evidenţiat exfolierea şi blisteringul metalului peretelui, umflăturile (băşicile) formate fiind mari şi plasîndu-se în apropierea SIT (fig. 2). În plus, în microstructură s-au depistat carburi şi nitruri, la limitele de separare a fazelor constatîndu-se micro-

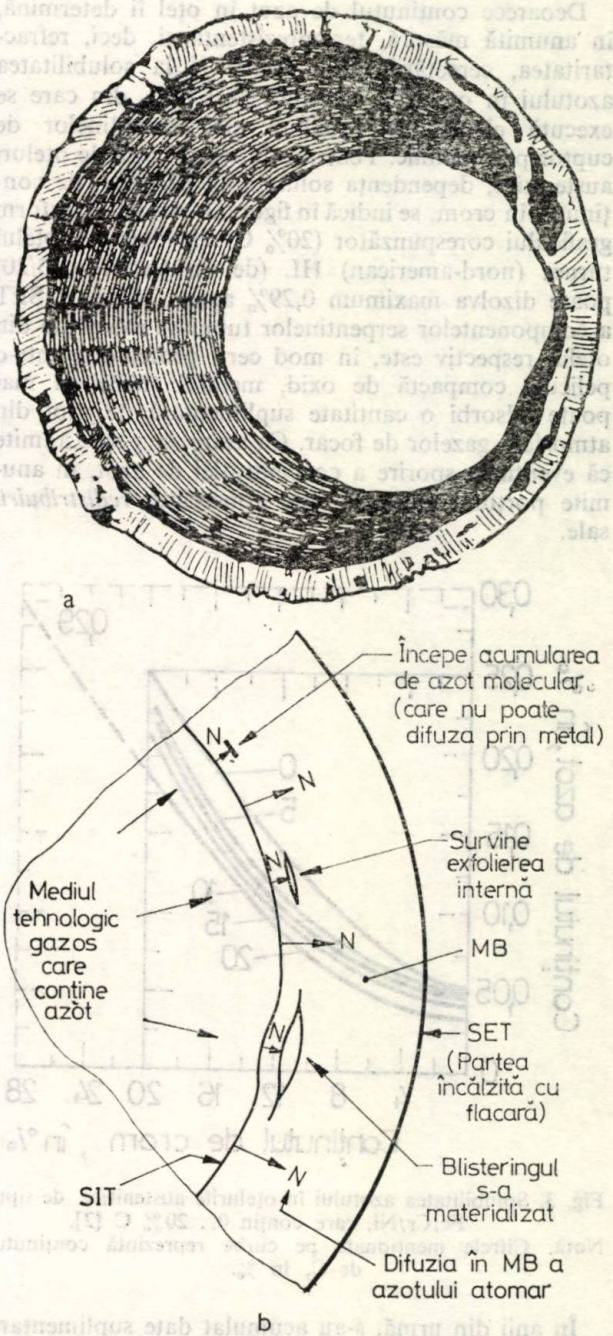


Fig. 2. Exfolierea şi blisteringul unui element tubular rectiliniu al unei serpentine de cuptor tehnologic industrial, cauzate de acţiunea azotului (molecular → atomar → molecular):
a — elementul tubular avariat [2]; *b* — schematizarea mecanismului acţiunii distructive.

fisuri orientate spre zona carburilor. Desigur, blisteringul a apărut ca efect direct al formării, în masa MB, a acumulărilor locale de azot molecular (provenit din azotul atomar), la temperatură ridicată, presiunea acestuia crescînd puternic şi, astfel, cauzînd exfolieri interne şi băşicări la SIT (fig. 2, *b*).

Schley [6] a reprodus în condiţii de laborator, printr-o metodă rapidă, procesul exfolierii şi blisteringului MB, cauzat de azotul atomar, experimentările efectuîndu-se pe probe de oţel Cr/Ni de tip 30/20. S-au confirmat, astfel, consideraţiile expuse anterior cu privire la mobilul avarierii serpentinelor tubulare ale cuptoarelor RC.

Deoarece conţinutul de azot în oţel îi determină, în anumită măsură, termorezistenţa şi, deci, refractaritatea, cercetările s-au referit şi la solubilitatea azotului în oţelurile, de tipul Fe/Cr/Ni, din care se execută elementele tubulare ale serpentinelor de cuptor petrochimic. Pentru o întreagă clasă de oţeluri austenitice, dependenţa solubilităţii azotului, de conţinutul în crom, se indică în figura 3. Aşadar, conform graficului corespunzător (20% C) din figura 3, oţelul turnat (nord-american) HL (de tip Cr/Ni → 30/20) poate dizolva maximum 0,29% azot. Deoarece SET a componentelor serpentinelor tubulare executate din oţelul respectiv este, în mod cert, protejată printr-o peliculă compactă de oxid, metalul (MB) nu mai poate adsorbi o cantitate suplimentară de azot din atmosfera gazelor de focar. Ca atare, se poate admite că eventuala sporire a concentraţiei de azot, în anumite porţiuni ale MB, este consecinţa *redistribuirii* sale.

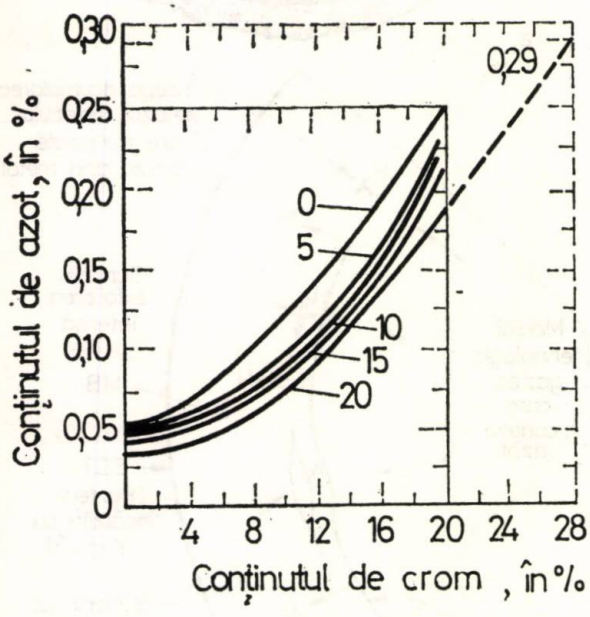


Fig. 3. Solubilitatea azotului în oţelurile austenitice, de tipul Fe/Cr/Ni, care conţin 0...20% C [2].
Notă. Cifrele menţionate pe curbe reprezintă conţinutul de C, în %.

În anii din urmă, s-au acumulat date suplimentare privind cedarea serpentinelor tubulare în condiţiile exploatării cuptoarelor petrochimice. Astfel, dată fiind durata de serviciu relativ redusă a elementelor tubulare de cuptor turnate centrifugal din oţeluri austenitice, s-a procedat la studierea tubulaturilor avariate, după 6...18 luni de funcţionare în condiţiile cuptoarelor din instalaţiile tehnologice industriale de etilenă şi de hidrogen şi s-a stabilit că principala cauză a restrîngerii drastice a duratei de serviciu o constituie *carburarea* [4], asociată cu diminuarea rezistenţei mecanice a MB sub *acţiunea complexă a azotului*. Deoarece aceste fenomene — carburarea şi azotarea/nitrogenarea — se produc simultan în MB, s-au elaborat grafice de corelare a conţinuturilor de carbon şi de azot în metal (fig. 4), determinîndu-se condiţiile stării lor de echilibru, ale saturării şi ale suprasaturării.

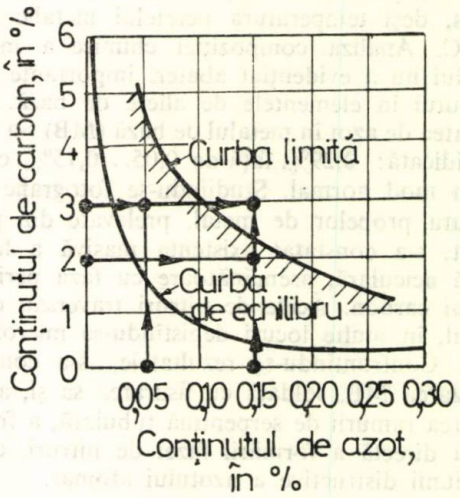


Fig. 4. Corelarea conţinuturilor de carbon şi de azot, la starea de echilibru, în oţelurile austenitice pentru elemente tubulare de cuptor petrochimic [2].

Referindu-se la dependenţa de corelare, redată în figura 4, Entus [2] pomeneşte despre elaborarea unui *document-recomandare* privind utilizarea raţională a elementelor tubulare de cuptor turnate centrifugal, în condiţii determinate de funcţionare şi mediu. În recomandarea respectivă se sugerează, printre altele, limitarea conţinutului iniţial de azot, chiar în oţelurile austenitice, la cel mult 0,03%. Pentru condiţiile unei asemenea concentraţii iniţiale maxime (limită) de azot în MB, elementele tubulare de cuptor se pot exploata, într-un mediu carburant, pînă la un grad de saturare cu C a MB care corespunde curbei limită (fig. 4), adică pînă la circa 2% C. Într-o asemenea stare, elementele tubulare în cauză sînt portante, încă, iar la eventuala lor reparare → recondiţionare se poate permite utilizarea sudării. Înlocuirea lor se va impune numai cînd gradul carburării MB va atinge 3%. Aşadar, în prezent, există posibilităţi reale, practice, de *preîntîmpinare a avariilor* serpentinelor tubulare de cuptoare petrochimice, cauzate de acţiunea distructivă a azotului tehnologic şi, de asemenea, de elaborare a unei *strategii corecte de mentenanţă*.

Bibliografie

1. AYDIN, I. ş.a., Werkst. und Korros., 1980, 31, nr. 9, p. 675.
2. ENTUS, N. R., Trubciatie peci. Moskva, Himia, 1977.
3. MOROZOV, A. N., Vodorod i azot v stali, Metallurghia, Moskva, 1968.
4. PAVEL, A.. Cuptoare tubulare petrochimice. Ploieşti, Institutul de Petrol şi Gaze, 1985 (în manuscris).
5. PROSVIRIN, V. N. — Azot v stali. Maşghiz, Moskva, 1960.
6. SCHLEY, J. R., Corrosion, 1967, 23, nr. 9, p. 276

Intrat în redacţie: 10.IX.1986

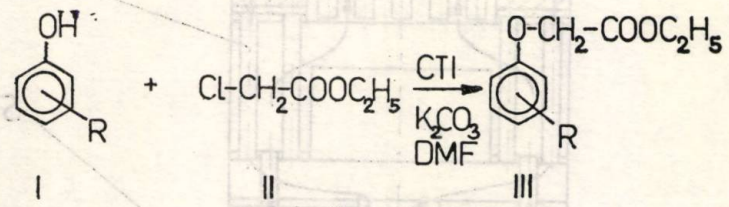
Utilizarea catalizei prin transfer interfazic la obținerea unor fenoxiacetați de etil

LUCIA LENȚA, TEREZA MENDEL, SIMION MATEI ȘI MIRCEA SCLIFOS

În ultimii ani a crescut interesul pentru aplicarea catalizei prin transfer interfazic (CTI) în sinteza organică [1].

Astfel, McKillop și colaboratorii [2] au aplicat CTI lichid — lichid (apă — diclormetan) la o-alchilarea fenolilor cu bromuri de alchil, printre care și cu bromacetat de etil, în prezența catalizatorului bromură de benzil, tri-*n*-butilamoniu.

În această lucrare s-a studiat prepararea unor fenoxiacetați de etil (III), dintre care esterii (IIId) și (IIIe) sînt intermediari în sinteza unor diuretice



a) R=H d) R= 2,3-di Cl
b) R= 3-Cl e) R= 4-C_3H_7CO-2,3-di Cl
c) R= 2-Cl f) R= 4-NO_2

Schema de reacție.

[3, 4], prin eterificarea fenolilor (I) cu cloracetat de etil (II) în prezența CTI.

Încercarea de utilizare a metodei lui McKillop și colaboratorii [2] în prezența bromurii de tetra-*n*-butilamoniu catalizator, la temperatura camerei, nu a dat rezultate. Prin înlocuirea diclormetanului cu toluen, la 50°C, s-a observat o hidroliză a grupării esterice din (II), Rezultate bune s-au obținut prin CTI solid — lichid în dimetilformamidă — (DMF), în prezența carbonatului de potasiu. S-a lucrat la un raport molar I:II:K_2CO_3 de 1:1, 5:1, iar catalizatorul 5% moli față de (I). S-au folosit catalizatorii: bromura de tetra-*n*-butilamoniu (BTBA) și clorura de trietilbenzilamoniu (CTBA), atît la 20°C, cît și la 65°C. Sfîrșitul reacției s-a urmărit prin tehnica cromatografiei în strat subțire. Rezultatele sînt date în tabelul 1.

Din tabel se observă că, în cazul eterificării 3-clorfenolului (Ib), ambii catalizatori au dat rezultate bune la 65°C. La temperatura camerei, însă, timpul de reacție este destul de lung.

Tabelul 1
PREPARAREA FENOXIACETAȚILOR DE ETIL (III)

Produs	R=	Catalizator	Temp., °C	Timp h	Rand., %	*p.t.* ori *p.f.*, °C obținut	*p.t.* ori *p.f.*, °C Lit.
III a	H	BTBA	65	3,0	86,0	143/30 mm	145/30 mm [5]
III b	3Cl	—	65	8,0	86,5	—	—
III b	3Cl	BTBA	20—25	16,0	87,0	—	—
III b	3Cl	BTBA	65	2,0	87,0	47—48	49 [6]
III b	3Cl	CTBA	65	2,5	87,0	—	—
III c	2Cl	BTBA	65	1,0	64,3	30—32	32 [6]
III d	2,3-di-Cl	BTBA	65	1,0	84,3	66—68	68—70 [4]
III e	4-C_3H_7CO-2,3-di-Cl	BTBA	65	1,0	82,6	52—53	55 [7]
III f	4NO_4	BTBA	65	2,0	cant.	73—75	74—76 [8]

Chim. LUCIA LENȚA, ing. TEREZA MENDEL, ing. SIMION MATEI, chim. MIRCEA SCLIFOS, Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, Cluj Napoca.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

2,3-Diclorfenolul(Id) a fost obținut după procedeul lui Korosi și Bencsath [9], din 3-clorfenol, iar 4-butiril-2,3-diclorfenolul(Ie), după metoda lui Cragoe [7], prin acilarea 2,3-dicloranisolului cu clorură de *n*-butiril, urmată de hidroliza grupării eterice.

Prepararea fenoxiacetaților de etil (III)

Metodă generală

În condiții anhidre, la o suspensie de 2,8 g (0,02 moli) carbonat de potasiu anhidru fin mărunțit, în 15 ml DMF, sub o agitare viguroasă, se introduc 0,02 moli fenol(I) și se agită circa 30 min. cînd temperatura interioară se ridică de la sine la 30—35°C după care, dintr-o pîlnie de picurare se adaugă 3,7 g (0,03 moli) cloracetat de etil în circa 10—15 min. Se încălzește masa de reacție la 65°C și se menține pînă ce o probă prin cromatografie în strat subțire (silicagel, eluent-benzen: acetonă 10:1 v:v, developare-soluție etanolică 1% roșu de metil) indică lipsa fenolului. Se toarnă masa de reacție peste 50 ml apă și se extrage de 3×50 ml eter. Straturile eterice reunite se spală cu o soluție apoasă de 5% hidroxid de sodiu, apoi cu o soluție saturată de clorură de sodiu, se usucă pe sulfat de sodiu anhidru și se îndepărtează solventul la vid. Peste reziduul rămas se adaugă solventul de recristalizare sau se distilă în vid. Rezultatele sînt redate în tabelul 1.

Bibliografie

1. VLASSA, M., KEZDI, M., STRAJESCU, M. și TEODOR, F., „Cataliza prin transfer interfazic" — Aplicații în chimia organică, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1983.
2. McKILLOP, A., FIAUD, J. C. și HUNG, R. P., Tetrahedron, 30, 1974, p. 1 379.
3. SCHULTZ, J. M., CRAGOE, E. S. jr., BUCKING, J. B., BOLHOFER, W. A. și SPRAGUE, J. M., J. Med. Chem., 5, 1962, p. 660.
4. KOROSI, J., BENCSATH, A. și SZABO, G., Brevet R.F.G., nr. 1768582, 1972; C.A. 77, 75022 (1972).
5. BLAISE și PICAREL, Ann. Chim., 26, 1912. p. 274.
6. KOLLSH, A., J. Amer. Chem. Sos., 53, 1931, p. 304.
7. CRAGOE, E. S. jr., Brevet Franța, nr. 1525941, 1968; C.A. 71, 70324g (1969).
8. MINTON și STEPHAN, J. Chem. Sos., 1922) p. 1 591.
9. KOROSI, J. și BENCSATH, A., Brevet R.P.U, nr. 155433, 1968; C.A. 70, 96398e (1969).

Intrat în redacție: 2.XII.1986

Reactor catalitic pentru recombinarea oxidului de carbon cu oxigenul dintr-un laser cu frecvenţă mare de repetiţie a impulsurilor

MIHAI GLIGAN, MIHAI ABRUDEAN, AUREL BÂLDEA, DAMIAN AXENTE

Disocierea dioxidului de carbon în oxid de carbon şi oxigen, datorită descărcărilor electrice într-un laser cu frecvenţă mare de repetiţie a impulsurilor, duce la scăderea puterii laserului şi la scoaterea lui din funcţiune în timp foarte scurt [1—4]. Funcţionarea laserului în circuit deschis, cu alimentare continuă de amestec de gaze, necesită o cantitate apreciabilă de gaze: CO_2, N_2, He, fără a exista posibilitatea practică de a recupera heliul, gaz costisitor.

Pentru un laser cu frecvenţă mare de repetiţie a impulsurilor şi o funcţionare îndelungată, utilizat pentru separări de izotopi sau pentru reacţii fotochimice, este necesară recombinarea continuă a oxidului de carbon şi a oxigenului într-un reactor catalitic, ataşat instalaţiei laser. În acest scop se utilizează mai mulţi catalizatori [1—3, 5—10]. Pentru a diminua disocierea dioxidului de carbon, s-a recurs şi la adaosul de mici cantităţi de oxid de carbon şi hidrogen în amestecul de gaze laser [4, 11, 12]; rezultatele experimentale indică, însă faptul că recombinarea catalitică este mai avantajoasă din punctul de vedere al funcţionării laserului.

În această lucrare se prezintă un reactor catalitic pentru recombinarea oxidului de carbon cu oxigenul dintr-un laser cu CO_2 cu frecvenţă mare de repetiţie a impulsurilor.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Schema de principiu a reactorului catalitic cuplat la instalaţia laser este prezentată în figura 1. Amestecul de gaze (CO_2, N_2, He) este vehiculat în instalaţia laser cu ajutorul ventilatorului (*V*), cu un debit de circa 7 200 Nm^3/h. S-a lucrat cu un laser de tip TEA cu CO_2, construit în ţară.

4—5% din debitul de gaze vehiculat în circuitul principal al laserului este circulat prin reactorul catalitic (*RC*). Ansamblul este format din reactorul propriu-zis (*RC*), preîncălzitorul (*PI*), încălzitorul (*I*) şi schimbătorul de căldură (*S*). Întregul ansamblu este în construcţie monobloc din oţel inoxidabil şi este prezentat schematic în figura 2.

Amestecul de gaze al cărui debit este reglat cu clapeta (*CS*) intră în preîncălzitorul (*PI*) cu ţevi cu aripioare longitudinale, unde preia o parte din căldura gazelor care părăsesc reactorul (*RC*). Gazele preîncălzite sînt aduse la temperatura de reacţie în încălzitorul (*I*), format din ţevi cu aripioare prevăzute în interior cu rezistori electrici cu o putere totală de 15 kW.

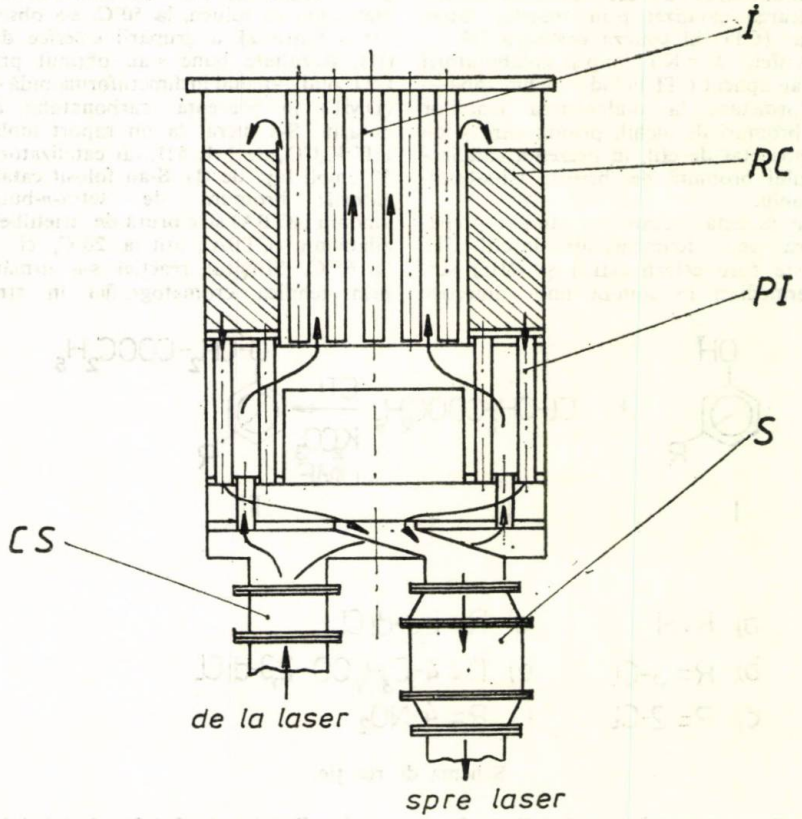


Fig. 2. Secţiune prin reactorul catalitic:
CS — clapetă reglare debit; *I* — încălzitor electric; *RC* — reactorul propriu-zis; *PI* — preîncălzitor; *S* — schimbător de căldură.

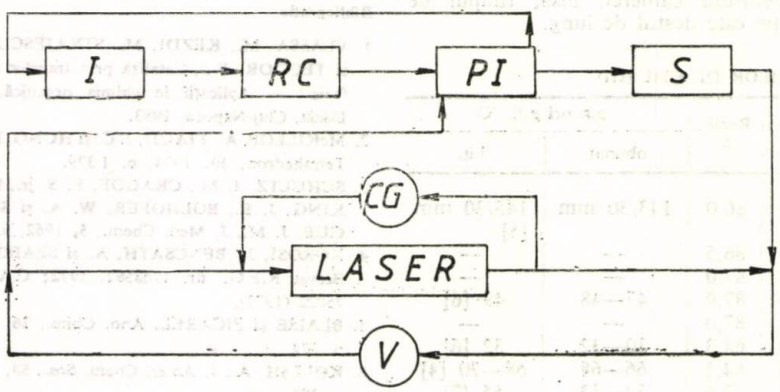


Fig. 1. Schema de principiu a reactorului catalitic cuplat la instalaţia laser:
V — ventilator; *I* — încălzitor electric; *RC* — reactor propriu-zis; *PI* — preîncălzitor; *S* — schimbător de căldură.

Reacţia dintre oxidul de carbon şi oxigen are loc în reactorul (*RC*) de formă toroidală, cu diametrul mare $\varnothing = 640$ mm, diametrul mic $\varnothing = 340$ mm şi înălţimea de 300 mm, cu catalizator Pd/Al_2O_3, la temperatura de 90—160°C, amestecul de gaze fiind răcit la temperatura camerei în schimbătorul (*S*), înainte de a fi reintrodus în circuitul principal laser.

Analiza chimică a amestecului de gaze se face continuu cu ajutorul unui cromatograf de gaze DC 7.

REZULTATE ŞI DISCUŢII

Catalizatorul Pd/Al_2O_3 sub formă de cilindri cu dimensiunile $\varnothing = 3 \times 5$ mm a fost în prealabil condiţionat prin în-

Ing. MIHAI GLIGAN, dr. ing. MIHAI ABRUDEAN, dr. chim. AUREL BÂLDEA şi dr. chim. DAMIAN AXENTE. Institutul de Tehnologie Izotopică şi Moleculară Cluj-Napoca

călziri repetate la peste 200°C în azot şi în vid, pentru eliminarea aproape completă a apei şi a altor impurităţi, care pot deranja buna funcţionare a laserului.

Pentru rezultatele experimentale prezentate în această lucrare, presiunea în incinta laser a fost de 0,6 atm, gazele utilizate (CO_2, N_2) au avut puritate tehnică, iar heliul a avut un conţinut de minimum 99,9%, raportul dintre CO_2:N_2:He fiind de 1:1:6.

S-a determinat experimental concentraţia oxigenului din amestecul de gaze laser pentru funcţionarea laserului cu o frecvenţă de repetiţie a impulsurilor de 40 Hz, după seturi de impulsuri a cîte 5 min. fiecare (12 000 impulsuri/set).

Tabelul 1

Număr impulsuri laser de la pornire	Concentraţia oxigenului în amestecul de gaze, % vol.	Observaţii
0	0,08	Laser oprit
12 000	0,17	Laserul funcţionează corect
24 000	0,25	Laserul funcţionează corect
36 000	0,34	Laserul funcţionează corect
48 000	0,40	În laser apar descărcări electrice nedorite
60 000	0,45	În laser apar descărcări electrice nedorite, repetate, puterea laserului a scăzut

În tabelul 1 sînt prezentate valorile de palier ale concentraţiilor oxigenului după fiecare set de impulsuri, reactorul catalitic este cuplat cu instalaţia laser, stratul de catalizator avînd temperatura camerei.

Debitul de producere a oxigenului în condiţiile experimentale prezentate în tabelul 1, calculat pentru 48 000 impulsuri, pentru 20 min. funcţionare laser, este de $2{,}8.10^{-3}$ l oxigen/s, volumul total al instalaţiei laser, inclusiv reactorul catalitic, fiind de circa 1 220 l.

Tabelul 2

Temperatură strat catalitic, °C	Concentraţia oxigenului în amestecul de gaze, % vol
20	0,45
90	0,28
110	0,16
130	0,09
140	0,05
145	0,05

În tabelul 2 este prezentată variaţia concentraţiei oxigenului din amestecul de gaze laser în funcţie de temperatura patului catalitic, în timpul încălzirii acestuia, laserul fiind oprit. Viteza reacţiei dintre oxidul de carbon şi oxigen pe catalizatorul Pd/Al_2O_3, devine importantă în jurul temperaturii de 90°C, la 130—140°C concentraţia oxigenului atingînd aproximativ valoarea iniţială (0,08%, tabelul 1).

S-a experimentat funcţionarea reactorului catalitic cuplat la laserul în funcţiune la diferite frecvenţe şi număr de impulsuri (tabelul 3). Aceste concentraţii ale oxigenului au fost determinate imediat după fiecare set de impulsuri cu durata de 3 min la diferite frecvenţe.

În tabelul 4 sînt prezentate datele experimentale pentru funcţionarea laserului la 40 şi 80 Hz, concentraţia de palier a oxigenului în amestecul de gaze laser fiind determinată după un set de impulsuri cu durata de 5 min., respectiv după alte 3 min. de la oprirea laserului. Cu ajutorul datelor prezentate în tabelul 4 s-a determinat viteza globală de recombinare a oxidului de carbon cu oxigenul: pentru experienţa 1 viteza de recombinare este de $4{,}3.10^{-3}$ l oxigen/s., iar pentru experienţa 2 este de $4{,}7.10^{-3}$ l oxigen/s.

În tabelul 5 sînt prezentate datele obţinute pentru funcţionarea laserului

Tabelul 3

Nr. exp.	Frecvenţa de funcţionare laser, Hz	Nr. impulsurilor laser	Conc. oxigenului în amestecul de gaze laser, % vol	Temp. stratului catalitic, °C	Observaţii
1	20	3 600	0,010	110	Laserul funcţionează corect
2	20	3 600	0,010	118	Laserul funcţionează corect
3	40	7 200	0,010	118	Laserul funcţionează corect
4	40	7 200	0,013	125	Laserul funcţionează corect
5	60	10 800	0,026	130	Laserul funcţionează corect
6	60	10 800	0,033	135	Laserul funcţionează corect
7	80	14 400	0,044	120	Laserul funcţionează corect
8	80	14 400	0,078	128	Laserul funcţionează corect
9	100	18 000	0,060	132	Laserul funcţionează corect
10	100	18 000	0,033	132	Laserul funcţionează corect

Tabelul 4

Nr. exp.	Frecvenţa de funcţionare laser, Hz	Timp de la pornire laser, min	Nr. de impulsuri laser	Conc. oxigen în amestecul de gaze laser, % vol	Temperatura patului catalitic, °C	Observaţii
1	40	5	12 000	0,066	157	Laser în funcţiune
		8	—	0,003	157	Laser oprit
2	80	11	14 400	0,078	128	Laser în funcţiune
		14	—	0,008	128	Laser oprit

Tabelul 5

Frecvenţa de funcţionare laser, Hz	Timpul de la pornire laser, min	Conc. oxigenului în amestecul de gaze laser, % vol.	Temperatura stratului catalitic, °C	Observaţii
	0	0,02	160	
	3	0,01	170	
20	5	0,01	180	Laserul funcţionează corect
	8	0,01	170	
	10	0,01	160	
	0	0,01	155	
	2	0,01	157	
40	5	0,01	157	Laserul funcţionează corect
	8	0,01	160	
	10	0,01	160	

la 20 şi 40 Hz, timp de 10 min., pentru fiecare frecvenţă, determinîndu-se concentraţia oxigenului în amestecul de gaze în timpul funcţionării laserului.

CONCLUZII

Reactorul catalitic cu Pd/Al_2O_3 asigură recombinarea oxidului de carbon cu oxigenul produse în timpul funcţionării unui laser tip TEA cu CO_2 cu frecvenţă mare de repetiţie a impulsurilor. Laserul funcţionează timp îndelungat fără descărcări electrice nedorite şi fără diminuarea puterii.

Concentraţia oxigenului în amestecul de gaze în regim de funcţionare a laserului, pentru frecvenţe cuprinse în domeniul de 20—100 Hz, este sub 0,1%, viteza de recombinare a oxidului de carbon cu oxigenul fiind superioară vitezei de producere a oxidului de carbon prin disocierea dioxidului de carbon.

Temperatura de lucru a reactorului catalitic este de 90—160°C, pentru un debit de amestec de gaze de 4—5% din debitul total vehiculat în circuitul principal laser.

Consumul energetic al reactorului catalitic este redus datorită construcţiei monobloc, precum şi eficienţei ridicate a preîncălzitorului, care asigură recuperarea căldurii amestecului de gaze.

Bibliografie

1. AXENTE, D., MERCEA, V., ABRUDEAN, M. şi BĂLDEA, A. Rev. Chim. (Bucureşti), **34**, nr. 4, 1983, p. 321.
2. BARANOV, V. YU., J. Quantum Electron., QE, **19**, nr. 10, 1983, p. 1 577.
3. SOREM, M. S. şi FAULKNER, G., Rev. Sci. Instrum., **52**, nr. 8, 1981, p. 1 193.
4. PACE, P. W. şi LACOMBE, M., J. Quantum Electron., QE, **14**, nr. 4, 1978, p. 263.
5. STARK, D. S. şi HARRIS, M. R., J. Phys. E. Sci. Instrum., **11**, nr. 4 1978, p. 316.
6. WILLIS, C. şi PURDON, J. G., J. Appl. Phys., **50**, nr. 4, 1979, p. 2 539.
7. WILLIS, C., BACK, R. A. şi PURDON, J. G., Appl. Phys. Letters, **31**, nr. 2, 1977, p. 84.
8. GIBSON, R. B., JAVAN, A. şi BOYER, K., Appl. Phys. Letters., **32**, nr. 11, 1978, p. 726.
9. NORRIS, B. şi SMITH, A. L. S., Appl. Phys. Letters, **34**, nr. 6, 1979, p. 385.
10. ARTAMOV, A. V., BORKIN, A. G., DZISIAK, A. P., DROBIAZKOV, S. V., LAZURCENKOV, A. I., NEKRASOV, A. A. şi SENATOROV, YU. M., Kvant Electron., **8**, nr. 5, 1981, p. 1 134.
11. BARANOV, V. YU, DROKOV, G. F., KUZIMENKO, V. A., MALYNTA, D. D. şi MEJENOV, S. V., Kvant. Electron., **11**, nr. 4, 1984, p. 847.
12. STARK, D. S., CROSS, P. H. şi HARRIS, M. R., J. Phys. E. Sci. Instrum., **11**, nr. 4, 1978, p. 311.

Intrat în redacţie: 19.XII.1986

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A IZOBUTENEI DE ÎNALTĂ PURITATE

Brevet R.S.R. nr. 90164

Invenţia se referă la un procedeu pentru obţinerea izobutenei de înaltă puritate, prin descompunerea catalitică a metil-terţ-butil-eterului (MTBE).

Conform procedeului descris, în scopul realizării unor conversii şi selectivităţi ridicate, reacţia se desfăşoară în prezenţa unui catalizator de tip mordenit, avînd o activitate moderată şi o selectivitate de structură ridicată, cu suprafaţa specifică de 180—190 m^2/g, la o viteză liniară medie de trecere a fazei gazoase prin stratul catalitic cuprinsă în limitele 0,15—0,3 $m.s^{-1}$, căreia îi corespunde un timp de contact cuprins în limitele 18—15 s, la un gradient de temperatură pe înălţimea stratului catalitic de 30—40 °C, temperatura la ieşirea fluxului gazos din tubul de reacţie fiind de 230—240°C şi la o presiune în sistem situată în limitele 3—7 at.

Procedeul conform invenţiei prezintă avantaje prin faptul că asigură obţinerea izobutenei, de puritate minimum 99%, la o conversie ridicată a metil-terţ-butil-eterului.

Dosar nr. 115227
Data înregistrării: 14.07.1984
Data publicării: 30.08.1986
Int. Cl.[4]: CO7C11/00
Solicitant: Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică şi Proiectare Rafinării Ploieşti
Titular: Combinatul Petrochimic Borzeşti, judeţul Bacău

PROCEDEU DE OBŢINERE A AMIDEI P-SULFONATE A ACIDULUI MALEIC

Brevet R.S.R. nr. 90675

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a amidei p-sulfonate a acidului maleic, utilizată în diverse reacţii de polimerizare.

Conform procedeului descris, sarea de sodiu a acidului sulfanilic reacţionează cu anhidridă maleică în proporţii stoichiometrice, în mediu de alcool metilic sau acetonă, la o temperatură cuprinsă între 20 şi 40°C.

Procedeul prezintă avantajul obţinerii anilinei p-sulfonate a acidului maleic cu randament superior.

Dosar nr. 115131
Data înregistrării: 04.07.1984
Data publicării: 30.01.1987
Int. Cl.[3]: CO7Cl02/04// CO7Cl03/153
Titular: Centrul de Cercetări pentru Fibre Chimice Săvineşti, Piatra Neamţ

COMPOZIŢIE DE VOPSEA CARE FORMEAZĂ FILM CU REZISTENŢĂ LA LOVIRE

Brevet R.S.R. nr. 90001

Compoziţia conform invenţiei este utilizată ca strat intermediar în sistemul de protecţie al caroseriei autovehiculelor. Este constituită din 15—25 părţi răşină poliesterică saturată cu conţinut de circa 80% substanţă nevolatilă; 20—30 părţi răşină alchidică cu conţinut redus de ulei vegetal şi dimetiltereftalat; 17—20 părţi răşină ureoformaldehidică; 5—9 părţi bioxid de titan; 2—10 părţi talc micronizat; 3—10 părţi carbonat de calciu; 0,1—0,5 părţi negru de fum; 1—5 părţi bentonă şi 15—16 părţi amestec de solvenţi aleşi dintre alcooli medii şi esteri, părţile fiind exprimate în greutate.

Compoziţia prezintă avantajul că după uscare formează o peliculă care conferă sistemului de vopsire rezistenţă foarte bună la loviturile provocate de criblură sau pietrele de pe şosele, la partea inferioară a caroseriei.

Dosar nr. 116740
Data înregistrării: 10.12.1984
Data aplicării: 30.08.1986
Int. Cl.[4]: CO9D 3/64
Solicitant: Centrul de Cercetări pentru Protecţii Anticorosive Lacuri şi Vopsele, Bucureşti
Titular: Întreprinderea de Lacuri şi Vopsele „Policolor" Bucureşti

PROCEDEU DE OBŢINERE A ESTERULUI TRI-N-BUTILFOSFAT

Brevet R.S.R. nr. 90460

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a esterului tri-n-butil fosfat prin reacţia oxiclorurii de fosfor cu butanol.

Procedeul conform invenţiei constă în conducerea reacţiei la temperatura —5—0°C, sub agitare, acidul clorhidric fiind stripat continuu cu gaz inert. Urmează o perfectare a reacţiei timp de 6—8 h, la temperatura de 25°C, de asemenea sub stripare de gaz inert cu un debit de 3,5—45 Nm^3/h.

Procedeul conform invenţiei prezintă avantajul obţinerii esterului cu randamente superioare şi reducerii posibilităţilor apariţiei produselor secundare de scindare.

Dosar nr. 117108
Data înregistrării: 03.01.1985
Data publicării: 30.10.1986
Int. Cl.[3]: CO7F9/02
Solicitant: Centrul de Cercetări pentru Îngrăşăminte Chimice, Craiova
Titular: Combinatul de Îngrăşăminte Chimice, Craiova

ICSU—CODATA

Ajustarea din 1986 a constantelor fizice fundamentale

(CODATA — Bulletin nr. 63/noiembrie 1986)

Unul din primele proiecte stabilite de CODATA (Committee on Data for Science and Technology) din cadrul ICSU (International Council of Scientific Unions) a fost acela de a pune la dispoziţia oamenilor de ştiinţă din întreaga lume un set de constante fizice fundamentale pentru a putea analiza şi interpreta datele experimentale obţinute în diferite domenii ale ştiinţei. Stabilit în 1969, ,,Grupul de lucru CODATA pentru constantele fundamentale'' a prezentat în 1973 primul set de valori ale constantelor fizice fundamentale adoptate ulterior pe plan international [1]. Aceste valori au fost însă destul de repede depăşite în ceea ce priveşte precizia şi acurateţea, aşa încît s-a dovedit necesară o ajustare a acestor valori. În ultimii cinci ani, E. Richard Cohen şi Barry N. Taylor au depus o muncă deosebită pentru a putea prezenta în 1986 aceste valori considerate definitive. La realizarea lor a contribuit întregul grup de lucru CODATA pentru constante fundamentale format din: T. J. Quinn, Bureau International des Poids et Mesures (Franţa, preşedinte din 1985), E. R. Cohen, Rockwell International Science Center (S.U.A., preşedinte 1969—1985), B. Kramer, Physikalisch-Technische Bundesanstalt (R.F.G.), B. A. Mamyrin, A. F. Joffe Physical-Technical Institute (U.R.S.S.), M. Morimura, National Research Laboratory of Metrology (Japonia), B. N. Oleinik, D. I. Mendeleyev, All Union Research Institute of Metrology (U.R.S.S.), B. W. Petley, National Physical Laboratory (Anglia), H. Preston-Thomas, National Research Council (Canada), B. N. Taylor, National Bureau of Standards (S.U.A.), precum şi munca unor experţi din cele mai importante laboratoare metrologice din lume (NML — Australia, ETL — Japonia, NPLI — India, ASMW — R.D.G., LCIE — Franţa, VSL — Olanda, SIN — Elveţia).

Materialul cuprinde constantele fizice fundamentale şi valorile numerice ale acestora, exprimate în unităţi de măsură ale Sistemului Internaţional de Unităţi (SI) [2]. Mărimile fizice şi unităţile de măsură, în funcţie de care se definesc constantele fizice fundamentale, sunt cuprinse în standardele de unităţi SI pe domenii de mărimi fizice. Material prelucrat de dr. doc. D. I. Marchidan după Buletinul CODATA nr. 63 [3]. Au fost reproduse în întregime tabelele conţinînd constantele fundamentale precum şi tabelele pentru conversia şi corelarea datelor.

BIBLIOGRAFIE

1. * * * *Recommended consistent values of the fundamental physical constants*, 1973, CODATA Bulletin No. 11 [International Council of Scientific Unions — Committee on Data for Science and Technology (CODATA), Paris, 1973].
2. * * * *Le Système International d'Unités (SI)*, 5e Edition, 1985, Bureau International des Poids et Mesures, Sèvres, France. *Sistemul Internaţional de Unităţi* (SI), ediţia a 2-a în lb. română. Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1982, p. 44.
3. * * * *The* 1986 *Adjustment of the Fundamental Physical Constants*, CODATA Bulletin No. 63, Pergamon Press, ICSU, CODATA, November 1986. Prepared by E. Richard Cohen and Barry N. Taylor.

CONSTANTE FIZICE FUNDAMENTALE
VALORI RECOMANDATE 1986

Această listă de constante fundamentale din fizică şi chimie se bazează pe o prelucrare a datelor prin metoda celor mai mici pătrate cu 17 grade de libertate. Cifrele din paranteze reprezintă incertitudinea deviaţiei standard ce afectează ultimele cifre ale valorii date. Deoarece incertitudinile multora din aceste valori prezentate sunt corelate, la evaluarea incertitudinilor cantităţilor calculate din ele trebuie folosită întreaga matrice de covarianţă.

Cantitate	Simbol	Valoare	Unităţi	Incertitudine relativă (ppm)
1	2	3	4	5
CONSTANTE GENERALE				
Constante Universale				
Viteza luminii în vid	c	299 792 458	$m \cdot s^{-1}$	(exact)
Permeabilitatea vidului	μ_0	$4\pi \times 10^{-7}$	$N \cdot A^{-2}$	
		$= 12{,}566\ 370\ 614\ldots$	$10^{-7}\ N \cdot A^{-2}$	(exact)
Permitivitatea vidului	ε_0	$1/\mu_0 c^2$		
		$= 8{,}854\ 187\ 817\ldots$	$10^{-12}\ F \cdot m^{-1}$	(exact)
Constanta newtoniană a gravitaţiei	G	6,67259(85)	$10^{-11}\ m^3 \cdot kg^{-1} \cdot s^{-2}$	128
Constanta Planck	h	6,626 0755(40)	$10^{-34}\ J \cdot s$	0,60
în electron-volţi, $h/(e)$		4,135 6692(12)	$10^{-15}\ eV \cdot s$	0,30
$h/2\pi$	$\hbar$	1,054 572 66(63)	$10^{-34}\ J \cdot s$	0,60
în electron-volţi, $\hbar/(e)$		6,582 1220(20)	$10^{-16}\ eV \cdot s$	0,30
Masa Planck, $(\hbar/G)^{1/2}$	m_p	2,176 71(14)	10^{-8} kg	64
Lungime Planck, $\hbar/m_p c = (\hbar G/c^3)^{1/2}$	l_p	1,616 05(10)	10^{-35} m	64
Timp Planck, $l_p/c = (\hbar G/c^5)^{1/2}$	t_p	5,390 56(34)	10^{-44} s	64

1	2	3	4	5
		Constante Electromagnetice		
Sarcina elementară	e	1,602 177 33(49)	10^{-19} C	0,30
	e/h	2,417 988 36(72)	10^{14} A J^{-1}	0,30
Cuanta de flux magnetic, $h/2e$	Φ_0	2,067 834 61(61)	10^{-15} Wb	0,30
Raportul frecvență-tensiune în efectul Josephson	$2e/h$	4,835 9767(14)	10^{14} Hz·V^{-1}	0,30
Conductanța Hall cuantificată	e^2/h	3,874 046 14(17)	10^{-5} S	0,045
Rezistența Hall cuantificată, $h/e^2 = 1/2\,\mu_0 c/\alpha$	R_H	25 812,8056(12)	Ω	0,045
Magnetonul Bohr, $e\hbar/2m_e$	μ_B	9,274 0154(31)	10^{-24} J·T^{-1}	0,34
în electron-volți, $\mu_B/(e)$		5,788 382 63(52)	10^{-5} eV·T^{-1}	0,089
în hertzi, μ_B/h		1,399 624 18(42)	10^{10} Hz·T^{-1}	0,30
în număr de unde, μ_B/hc		46,686 437(14)	m^{-1} T^{-1}	0,30
în kelvini, μ_B/k		0,671 7099(57)	K·T^{-1}	8,5
Magnetonul nuclear, $e\hbar/2m_p$	μ_N	5,050 7866(17)	10^{-27} J·T^{-1}	0,34
în electron-volți, $\mu_N/(e)$		3,152 451 66(28)	10^{-8} eV·T^{-1}	0,089
în hertzi, μ_N/h		7,622 5914(23)	MHz·T^{-1}	0,30
în număr de unde, μ_N/hc		2,542 622 81(77)	10^{-2} m^{-1}·T^{-1}	0,30
în kelvini, μ_N/k		3,658 246(31)	10^{-4} K·T^{-1}	8,5
		CONSTANTE ATOMICE		
Constanta structurii fine, $1/2\mu_0 ce^2/h$	α	7,297 353 08(33)	10^{-3}	0,045
inversul constantei structurii fine	α^{-1}	137,035 9895(61)		0,045
Constanta Rydberg, $1/2m_e c\alpha^2/h$	R_∞	10 973 731,534(13)	m^{-1}	0,0012
în hertzi, $R_\infty c$		3,289 841 9499(39)	10^{15} Hz	0,0012
în jouli, $R_\infty hc$		2,179 8741(13)	10^{-18} J	0,60
în eV, $R_\infty hc/(e)$		13,605 6981(40)	eV	0,30
Raza Bohr, $\alpha/4\pi R_\infty$	a_0	0,529 177 249(24)	10^{-10} m	0,045
Energia Hartree, $e^2/4\pi\varepsilon_0 a_0 = 2R_\infty hc$	E_h	4,359 7482(26)	10^{-18} J	0,60
în eV, $E_h/(e)$		27,211 3961(81)	eV	0,30
Cuanta circulației	$h/2m_e$	3,636 948 07(33)	10^{-4} m^2·s^{-1}	0,089
	h/m_e	7,273 896 14(65)	10^{-4} m^2·s^{-1}	0,089
		Electron		
Masa electronului	m_e	9,109 3897(54)	10^{-31} kg	0,59
		5,485 799 03(13)	10^{-4} u	0,023
în electron-volți, $m_e c^2/(e)$		0,510 999 06(15)	MeV	0,30
Raportul maselor: electron-miuon	m_e/m_μ	4,836 332 18(71)	10^{-3}	0,15
Raportul maselor: electron-proton	m_e/m_p	5,446 170 13(11)	10^{-4}	0,020
Raportul maselor: electron-deuteron	m_e/m_d	2,724 437 07(6)	10^{-4}	0,020
Raportul maselor: electron-particulă α	m_e/m_α	1,370 933 54(3)	10^{-4}	0,021
Sarcina specifică a electronului	$-e/m_e$	—1,758 819 62(53)	10^{11} C·kg^{-1}	0,30
Masa molară a electronului	$M(e)$, M_e	5,485 799 03(13)	10^{-7} kg/mol	0,023
Lungimea de undă Compton a electronului, $h/m_e c$	λ_C	2,426 310 58(22)	10^{-12} m	0,089
$\lambda_C/2\pi = \alpha a_0 = \alpha^2/4\pi R_\infty$	$\lambda_C/2\pi$	3,86 159 323(35)	10^{-13} m	0,089
Raza clasică a electronului, $\alpha^2 a_0$	r_e	2,817 940 92(38)	10^{-15} m	0,13
Secțiunea eficace Thomson, $(8\pi/3)r_e^2$	σ_e	0,665 246 16(18)	10^{-28} m^2	0,27
Momentul magnetic al electronului	μ_e	928,477 01(31)	10^{-26} J·T^{-1}	0,34
în magnetoni Bohr	μ_e/μ_B	1,001 159 652 193(10)		1×10^{-5}
în magnetoni nucleari	μ_e/μ_N	1838,282 000(37)		0,020
Anomalia momentului magnetic al electronului, $\mu_e/\mu_B - 1$	a_e	1,159 652 193(10)	10^{-3}	0,0086
Factorul-g pentru electron, $2\,(1 + a_e)$	g_e	2,002 319 304 386(20)		1×10^{-5}
Raportul momentelor magnetice: electron-miuon	μ_e/μ_μ	206,766 967(30)		0,15
Raportul momentelor magnetice: electron-proton	μ_e/μ_p	658,210 6881(66)		0,010
		Miuon		
Masa miuonului	m_μ	1,883 5327(11)	10^{-28} kg	0,61
		0,113 428 913(17)	u	0,15
în electron-volți, $m_\mu c^2/(e)$		105,658 389(34)	MeV	0,32
Raportul maselor: miuon-electron	m_μ/m_e	206,768 262(30)		0,15
Masa molară a miuonului	$M(\mu)$, M_μ	1,134 289 13(17)	10^{-4} kg/mol	0,15
Momentul magnetic al miuonului	μ_μ	4,490 4514(15)	10^{-26} J·T^{-1}	0,33
în magnetoni Bohr,	μ_μ/μ_B	4,841 970 97(71)	10^{-3}	0,15
în magnetoni nucleari	μ_μ/μ_N	8,890 5981(13)		0,15
Anomalia momentului magnetic al miuonului $[\mu_\mu/(eh/2m_\mu)] - 1$	a_μ	1,165 9230(84)	10^{-3}	7,2
Factorul-g pentru miuon, $2\,(1 + a_\mu)$	g_μ	2,002 331 846(17)		0,0084
Raportul momentelor magnetice: miuon-proton	μ_μ/μ_p	3,183 345 47(47)		0,15

1	2	3	4	5
		Proton		
Masa protonului	m_p	1,672 6231(10)	10^{-27} kg	0,59
		1,007 276 470(12)	u	0,012
în electron-volţi, $m_pc^2/(e)$		938,272 31(28)	MeV	0,30
Raportul maselor: proton-electron	m_p/m_e	1836,152 701(37)		0,020
Raportul maselor: proton-miuon	m_p/m_μ	8,880 2444(13)		0,15
Sarcina specifică a protonului	e/m_p	9,578 8309(29)	10^7 C·kg^{-1}	0,30
Masa molară a protonului	$M(p)$, M_p	1,007 276 470(12)	10^{-3} kg/mol	0,012
Lungimea de undă Compton a protonului, h/m_pc	$\lambda_{C,p}$	1,321 410 02(12)	10^{-15} m	0,089
$\lambda_{C,p}/2\pi$	$\lambda_{C,p}/2\pi$	2,103 089 37(19)	10^{-16} m	0,089
Momentul magnetic al protonului	μ_p	1,410 607 61(47)	10^{-26} J·T^{-1}	0,34
în magnetoni Bohr	μ_p/μ_B	1,521 032 202(15)	10^{-3}	0,010
în magnetoni nucleari	μ_p/μ_N	2,792 847 386(63)		0,023
Corecţia de ecranare diamagnetică pentru protoni într-o probă sferică de apă pură la 25°C, $1 - \mu_p'/\mu_p$	σ_{H_2O}	25,689(15)	10^{-6}	—
Momentul de ecranare al protonului+ (H_2O, sferă, 25°C)	μ_p'	1,410 571 38(47)	10^{-26} J·T^{-1}	0,34
în magnetoni Bohr	μ_p'/μ_B	1,520 993 129(17)	10^{-3}	0,011
în magnetoni nucleari	μ_p'/μ_N	2,792 775 642(64)		0,023
Raportul giromagnetic al protonului	γ_p	26 752,2128(81)	10^4 s^{-1}·T^{-1}	0,30
	$\gamma_p/2\pi$	42,577 469(13)	MHz T^{-1}	0,30
necorectat (H_2O, sferă, 25°C)	γ_p'	26 751,5255(81)	10^4 s^{-1}·T^{-1}	0,30
	$\gamma_p'/2\pi$	42,576 375(13)	MHz T^{-1}	0,30
		Neutron		
Masa neutronului	m_n	1,674 9286(10)	10^{-27} kg	0,59
		1,008 664 904(14)	u	0,014
în electron-volţi, $m_nc^2/(e)$		939,595 63(28)	MeV	0,30
Raportul maselor: neutron-electron	m_n/m_e	1838,683 662(40)		0,022
Raportul maselor: neutron-proton	m_n/m_p	1,001 378 404(9)		0,09
Masa molară a neutronului	$M(n)$, M_n	1,008 664 904(14)	10^{-3} kg/mol	0,014
Lungimea de undă Compton a neutronului, h/m_nc	$\lambda_{C,n}$	1,319 591 10(12)	10^{-15} m	0,089
$\lambda_{C,n}/2\pi$	$\lambda_{C,n}/2\pi$	2,100 194 45(19)	10^{-16} m	0,089
Momentul magnetic al neutronului*	μ_n	0,966 237 07(40)	10^{-26} J·T^{-1}	0,41
în magnetoni Bohr	μ_n/μ_B	1,041 875 63(25)	10^{-3}	0,24
în magnetoni nucleari	μ_n/μ_N	1,913 042 75(45)		0,24
Raportul momentelor magnetice: neutron-electron	μ_n/μ_e	1,040 668 82(25)	10^{-3}	0,24
Raportul momentelor magnetice: neutron-proton	μ_n/μ_p	0,684 979 34(16)		0,24
		Deuteron		
Masa deuteronului	m_d	3,343 5860(20)	10^{-27} kg	0,59
		2,013 553 214(24)	u	0,012
în electron-volţi, $m_dc^2/(e)$		1875,613 39(57)	MeV	0,30
Raportul maselor: deuteron-electron	m_d/m_e	3670,483 014(75)		0,020
Raportul maselor: deuteron-proton	m_d/m_p	1,999 007 496(6)		0,003
Masa molară a deuteronului	$M(d)$, M_d	2,013 553 214(24)	10^{-3} kg/mol	0,012
Momentul magnetic al deuteronului*	μ_d	0,433 073 75(15)	10^{-26} J·T^{-1}	0,34
în magnetoni Bohr	μ_d/μ_B	0,466 975 4479(91)	10^{-3}	0,019
în magnetoni nucleari	μ_d/μ_N	0,857 438 230(24)		0,028
Raportul momentelor magnetice: deuteron-electron	μ_d/μ_e	0,466 434 5460(91)	10^{-3}	0,019
Raportul momentelor magnetice: deuteron-proton	μ_d/μ_p	0,307 012 2035(51)		0,017
		CONSTANTE FIZICO-CHIMICE		
Constanta Avogadro	N_A, L	6,022 1367(36)	10^{23} mol^{-1}	0,59
Constanta de masă atomică, $m_u = 1/12m(^{12}C)$	m_u	1,660 5402(10)	10^{-27} kg	0,59
în electron-volţi, $m_uc^2/(e)$		931,494 32(28)	MeV	0,30
Constanta Faraday	F	96 485,309(29)	C mol^{-1}	0,30
Constanta molară Plank	N_Ah	3,990 313 23(36)	10^{-10} J·s·mol^{-1}	0,089
	N_Ahc	0,119 626 58(11)	J·m·mol^{-1}	0,089
Constanta molară a unui gaz	R	8,314 510(70)	J·mol^{-1}·K^{-1}	8,4
Constanta Boltzmann, R/N_A	k	1,380 658(12)	10^{-23} J·K^{-1}	8,5
în electron-volţi, $k/(e)$		8,617 385(73)	10^{-5} eV·K^{-1}	8,4
în hertzi, k/h		2,083 674(18)	10^{10} Hz·K^{-1}	8,4
în număr de unde, k/hc		69,503 87(59)	m^{-1}·K^{-1}	8,4
Volumul molar al unui gaz ideal, RT/p				
$T = 273{,}15$ K, $p = 101\,325$ Pa	V_m	22,414 10(19)	L/mol	8,4
Constanta Loschmidt, N_A/V_m	n_0	2,686 763(23)	10^{25} m^{-3}	8,5
$T = 273{,}15$ K, $p = 100$ kPa	V_m	22,711 08(19)	L/mol	8,4
Constanta Sackur-Tetrode (constanta entropiei absolute),** $5/2 + \ln [(2\pi m_u kT_1/h^2)^{3/2} kT_1/p_0]$				
$T = 1$ K, $p_0 = 100$ kPa	S_0/R	—1,151 693(21)		18
$p_0 = 101\,325$ Pa		—1,164 856(21)		18

1	2	3	4	5
Constanta Stefan-Boltzmann, $(\pi^2/60)k^4/h^3c^2$	σ	5,670 51(19)	10^{-8} W·m^{-2}·K^{-4}	34
Prima constantă a radiației, $2\pi hc^2$	c_1	3,741 7749(22)	10^{-16} W·m^2	0,60
A doua constantă a radiației, hc/k	c_2	0,014 387 69(12)	m·K	8,4
Constanta legii de deplasare a lui Wien, $b = \lambda_{max} T = c_2/4{,}965\,114\,23$	b	2,897 756(24)	10^{-3} m·K	8,4

+ În STAS 2848-72, această constantă este denumită „raportul giromagnetic al protonului H_2O, corectat pentru diamagnetismul H_2O."

* Aici este prezentată mărimea scalară a momentului neutronului. Dipolul magnetic al neutronului este de sens invers celui al protonului și corespunde dipolului asociat unei distribuții de sarcină negativă în rotație. Suma vectorilor $\mu_d = \mu_p + \mu_n$ este aproximativ satisfăcută.

** Entropia unui gaz ideal monoatomic avînd greutatea atomică relativă A_r este dată de relația:

$S = S_0 + 3/2R \cdot \ln A_r - R \cdot \ln (p/p_0) + 5/2R \cdot \ln (T/K)$

UNTĂȚI MENȚINUTE ȘI VALORI STANDARD

Pe baza ajustării prin metoda celor mai mici pătrate cu 17 grade de libertate, în tabelul de mai jos este prezentat un rezumat al unităților „menținute" și al valorilor „standard", corelate cu unitățile SI [2]. Cifrele din paranteze reprezintă incertitudinea deviației standard ce afectează ultimele cifre ale valorii date. Deoarece incertitudinile multora din aceste valori prezentate sunt corelate, la evaluarea incertitudinilor cantităților calculate din ele trebuie folosită întreaga matrice de covarianță.

Cantitate	Simbol	Valoare	Unități	Incertitudine relativă (ppm)
Electron-volt, (e/C) J = (e) J	eV	1,602 177 33(49)	10^{-19} J	0,30
Unitate de masă atomică (unificată), 1 u = m_u = 1/12 $m(^{12}C)$	u	1,660 5402(10)	10^{-27} kg	0,59
Atmosfera standard	atm	101 325	Pa	(exact)
Accelerația standard a gravitației	g_n	9,806 65	m·s^{-2}	(exact)
	Unități electrice „menținute"			
Ohm BIPM menținut $\Omega_{BI85} = \Omega_{69\text{-}BI}$ (1 ianuarie 1985)	Ω_{BI85}	$1 - 1{,}563(50) \times 10^{-6}$	Ω	
$\Omega_{69\text{-}BI}$		$= 0{,}999\,998\,437(50)$	Ω	0,050
Viteza de drift a $\Omega_{69\text{-}BI}$	$\frac{d\Omega_{69\text{-}BI}}{dt}$	−0,0566(15)	μΩ/a	—
Volt BIPM menținut, $V_{76\text{-}BI}$ = 483 594 GHz $(h/2e)$	$V_{76\text{-}BI}$	$1 - 7{,}59(30) \times 10^{-6}$	V	
		$= 0{,}999\,992\,41(30)$	V	0,30
Amper BIPM menținut, $A_{BIPM} = V_{76\text{-}BI}/\Omega_{69\text{-}BI}$	A_{BI85}	$1 - 6{,}03(30) \times 10^{-6}$	A	
		$= 0{,}999\,993\,97(30)$	A	0,30
	Standarde de raze X			
Unitatea-x Cu: $\lambda(CuK\alpha_1)$ = 1537,400 ux,	ux $(CuK\alpha_1)$	1,002 077 89(70)	10^{-13} m	0,70
Unitatea-x Mo: $\lambda(MoK\alpha_1)$ = 707,831 ux,	ux $(MoK\alpha_1)$	1,002 099 38(45)	10^{-13} m	0,45
Å*: $\lambda(WK\alpha_1)$ = 0,209 100 Å*,	Å*	1,000 014 81(92)	10^{-10} m	0,92
Constanța de rețea a Si, (în vid la 22,5°C)+,	a	0,543 101 96(11)	nm	0,21
$d_{220} = a/\sqrt{8}$	d_{220}	0,192 015 540(40)	nm	0,21
Volumul molar al Si, $M(Si)/\rho(Si) = N_A a^3/8$	$V_m(Si)$	12,058 8179(89)	cm^3/mol	0,74

+ Constanta de rețea a monocristalului de Si poate varia cu părți în 10^7, funcție de procesul de preparare. Măsurătorile efectuate la Physikalisch-Technische Bundesanstalt (R.F.G.) indică de asemenea distorsiuni de ordinul a 0,2 ppm de la simetria cubică exactă.

MATRICEA COVARIANȚEI EXTINSE ȘI A COEFICIENTULUI DE CORELAȚIE (MATRICEA EXTINSĂ DE CORELAȚIE-COVARIANȚĂ) PENTRU SETUL DE CONSTANTE FIZICE FUNDAMENTALE RECOMANDAT ÎN 1986.

Elementele matricei de covarianță apar *pe* și *deasupra* diagonalei principale, în (părți în 10^9)^2; coeficienții de corelație apar scriși cu cifre *cursive sub* diagonală. Valorile sunt date cu șase cifre numai pentru consistență.

Coeficientul de corelație între m_e și N_A apare ca fiind egal cu −1,000 în acest tabel deoarece constantele auxiliare au fost considerate exacte la ajustarea prin metoda celor mai mici pătrate. Cînd incertitudinile pentru m_p/m_e și M_p sunt luate în calcul în mod adecvat, coeficientul de corelație este de −0,999 și dispersiile pentru m_e și N_A cresc ușor.

	α^{-1}	K_V	K_Ω	μ_μ/μ_p	e	h	m_e	N_A	F
α^{-1}	1997	−1062	925	3267	−3059	−4121	−127	127	−2932
K_V	*−0,080*	87988	90	−1737	89050	177038	174914	−174914	−85864
K_Ω	*0,416*	*0,006*	2477	1513	−835	−744	1105	−1105	−1939
μ_μ/μ_p	*0,498*	*−0,040*	*0,207*	21523	−5004	−6742	−208	208	−4796
e	*−0,226*	*0,989*	*−0,055*	*−0,112*	92109	181159	175042	−175042	−82933
h	*−0,154*	*0,997*	*−0,025*	*−0,077*	*0,997*	358197	349956	−349956	−168797
m_e	*−0,005*	*0,997*	*0,038*	*−0,002*	*0,975*	*0,989*	349702	−349702	−174660
N_A	*0,005*	*−0,997*	*−0,038*	*0,002*	*−0,975*	*−0,989*	*−1,000*	349702	174660
F	*−0,217*	*−0,956*	*−0,129*	*−0,108*	*−0,902*	*−0,931*	*−0,975*	*0,975*	91727

FACTORI DE CONVERSIE A ENERGIEI

La utilizarea acestui tabel trebuie reţinut faptul că datele prezentate pe aceeaşi linie sunt egale între ele. Unitatea situată deasupra unei coloane se aplică tuturor valorilor de sub ea.

Exemplu · 1 eV = 806 544·10 m^{-1}

J	kg	m^{-1}	Hz
1 J = 1	$1/(c^2)$	$1/(hc)$	$1/(h)$
	1,112 650 06 × 10^{-17}	5,034 1125(30) × 10^{24}	1,509 188 97(90) × 10^{33}
1 kg = (c^2)		(c/h)	(c^2/h)
8,987 551 787 × 10^{16}	1	4,524 4347(27) × 10^{41}	1,356 391 40(81) × 10^{50}
1 m^{-1} = (hc)	(h/c)		(c)
1,986 4475(12) × 10^{-25}	2,210 2209(13) × 10^{-42}	1	299 792 458
1 Hz = (h)	(h/c^2)	$1/(c)$	
6,626 0755(40) × 10^{-34}	7,372 5032(44) × 10^{-51}	3,335 640 952 × 10^{-9}	1
1 K = (k)	(k/c^2)	(k/hc)	(k/h)
1,380 658(12) × 10^{-23}	1,536 189(13) × 10^{-40}	69,503 87(59)	2,083 674(18) × 10^{10}
1 eV = (e)	(e/c^2)	(e/hc)	(e/h)
1,602 177 33(49) × 10^{-19}	1,782 662 70(54) × 10^{-36}	806 554,10(24)	2,417 988 36(72) × 10^{14}
1 u = $(m_u c^2)$	(m_u)	$(m_u c/h)$	$(m_u c^2/h)$
1,492 419 09(88) × 10^{-10}	1,660 5402(10) × 10^{-27}	7,513 005 63(67) × 10^{14}	2,252 342 42(20) × 10^{23}
1 hartree = $(2R_\infty hc)$	$(2R_\infty h/c)$	$(2R_\infty)$	$(2R_\infty c)$
4,359 7482(26) × 10^{18}	4,850 8741(29) × 10^{-35}	21 947 463,067(26)	6,579 683 8999(78) × 10^{15}

K	eV	μ	hartree
1 J = $1/(k)$	$1/(e)$	$1/(m_u c^2)$	$1/(2R_\infty hc)$
7,242 924(61) × 10^{22}	6,241 5064(19) × 10^{18}	6,700 5308(40) × 10^{9}	2,293 7104(14) × 10^{17}
1 kg = (c^2/k)	(c^2/e)	$1/(m_u)$	$(c/2R_\infty h)$
6,509 616(55) × 10^{39}	5,609 5862(17) × 10^{35}	6,022 1367(36) × 10^{26}	2,061 4841(12) × 10^{34}
1 m^{-1} = (hc/k)	(hc/e)	$(h/m_u c)$	$1/(2R_\infty)$
0,014 387 69(12)	1,239 842 44(37) × 10^{-6}	1,331 025 22(12) × 10^{-15}	4,556 335 2672(54) × 10^{-8}
1 Hz = (h/k)	(h/e)	$(h/m_u c^2)$	$1/(2R_\infty c)$
4,799 216(41) × 10^{-11}	4,135 6692(12) × 10^{-15}	4,439 822 24(40) × 10^{-24}	1,519 829 8508(18) × 10^{-16}
1 K =	(k/e)	$(k/m_u c^2)$	$(k/2R_\infty hc)$
1	8,617 385(73) × 10^{-5}	9,251 140(78) × 10^{-14}	3,166 829(27) × 10^{-6}
1 eV = (e/k)		$(e/m_u c^2)$	$(e/2R_\infty hc)$
11 604,45(10)	1	1,073 543 85(33) × 10^{-9}	0,036 749 309(11)
1 u = $(m_u c^2/k)$	$(m_u c^2/e)$		$(m_u c/2R_\infty h)$
1,080 9478(91) × 10^{13}	931,494 32(28) × 10^{6}	1	3,423 177 25(31) × 10^{7}
1 hartree = $(2R_\infty hc/k)$	$(2R_\infty hc/e)$	$(2R_\infty h/m_u c)$	
3,157 733(27) × 10^{5}	27,211 3961(81)	2,921 262 69(26) × 10^{-8}	1

cronică

În ziua de 19 iunie 1987 în cadrul Institutului de Cercetări Chimice din Bucureşti s-au desfăşurat lucrările celei de-a 12-a ediţii a mesei rotunde „Date de echilibre între faze". Organizată de Centrul de Chimie Fizică din Bucureşti şi Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică şi Proiectare din Ploieşti, această prestigioasă manifestare ştiinţifică a întrunit cadre didactice din învăţămîntul superior, cercetători şi proiectanţi din institute de cercetare şi proiectare, specialişti de înaltă calificare din producţie, din întreaga ţară. Oamenii de ştiinţă participanţi au prezentat atît lucrări din domeniul cercetării fundamentale, cît şi din domeniul aplicaţiilor practice. Cele 14 lucrări prezentate au scos în evidenţă faptul că studiul echilibrului termodinamic în sisteme multifazice multicomponente, în special cele formate din faze fluide, continuă să fie un domeniu de vîrf al cercetării fundamentale din chimia fizică şi ingineria chimică, cu profunde valenţe aplicative în mai toate ramurile industriale, precum şi în biologie şi medicină. Dintre lucrări s-au remarcat cele privind recentele realizări în domeniu, noi ecuaţii de stare cu aplicaţii la studiul echilibrelor de faze, precum şi unele echilibre practice de o complexitate deosebită. Din discuţiile participanţilor a rezultat că cercetările efectuate au dus la rezultate deosebite în ceea ce priveşte intensificarea efectuării măsurilor experimentale, a eforturilor depuse pentru corelarea diferitelor proprietăţi (echilibrul lichid-vapori, lichid-lichid şi căldurile de amestecare, capacităţile calorice şi volumele de exces) şi evaluarea consistenţei termodinamice a datelor ţinînd seamă de propagarea erorilor de măsurare a presiunii, a temperaturii şi a compoziţiei fazelor, precum şi o restrîngere a domeniului datelor experimentale care pot fi considerate *veridice* simultan cu ridicarea ştachetei pentru calitatea datelor experimentale şi, deci, şi a calităţii aparaturii experimentale.

Pe această cale asistăm la o conturare mai precisă a condiţiilor în care un stadiu experimental poate fi considerat complet şi relevant în cazul unui amestec dat.

În vederea realizării programelor de cercetare propuse de oamenii de ştiinţă, precum şi a unor importante efecte economice, participanţii au propus ca necesare următoarele direcţii de activitate:

— aprofundarea cercetării fundamentale;

— dezvoltarea cercetărilor pentru realizarea de tehnologii, aparatură şi utilaje;

— intensificarea cooperării internaţionale prin CAER, INFORCHIM, IUPAC (comisia I,2) şi CODATA.

D.I. MARCHIDAN
F.A. GOTHARD

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Evoluții în industria petrochimică japoneză

În industria petrochimică din Japonia, în ultimii 10 ani, pot fi sesizate următoarele preocupări majore:
— stabilizarea volumului producției sortimentelor necesare economiei naționale sau care se pot desface pe piața mondială în condiții de eficiență economică;
— dezvoltarea produselor de mic tonaj, cu valori de întrebuințare ridicate, necesare îndeosebi ramurilor tehnicilor de vîrf și care pot pătrunde pe piața mondială, în special pe pieţele industrializate;
— restructurarea nomenclatorului de fabricație în funcție de baza de materii prime, de resursele de energie. Reducerea nivelului producției la acele sortimente care au eficiență redusă la export (fibrele sintetice, de pildă). În perioada 1980—1984 (producția principalelor produse petrochimice este redată în tabelul 1) sînt evidente unele modificări în

Tabelul 1

DINAMICA PRODUCȚIEI PETROCHIMICE ÎN JAPONIA ÎN PERIOADA 1980—1984, mii t

Produsul	1980	1981	1983	1984
Etilenă	4 175	3 657	3 688	4 384
PEj.p.	1 179	1 033	903	1 203
PEî.d.	680	668	688	823
Oxid de etilenă	529	638	689	825
Etilenglicol	499	410	357	429
Stiren	1 114	1 095	1 167	1 420
Polistiren	1 129	1 183	1 310	1 503
Dicloretan	2 000	1 650	1 736	1 940
PVC	1 430	1 130	1 420	1 503
Propilenă	2 536	2 538	2 657	—
Propilenoxid	195	186	196	—
Polipropilenă	927	959	1 062	1 271
Polipropilenglicol	169	170	194	205
Izopropanol	88	98	90	—
Acetonă	235	170	194	205
Acrilnitril	469	477	459	522
Butilalcool	223	237	128	243
2-Etilhexanol	241	239	219	—
Butadienă	574	518	556	657
Metiletilcetonă	80	80	102	—
Cauciuc sintetic	1 094	1 010	1 002	1 060
Benzen	1 847	1 690	1 750	2 013
Toluen	886	821	831	784
Acid tereftalic	601	625	702	742

structură, ca urmare a politicii de promovare numai a produselor eficiente economic pe piața internă și externă, ținîndu-se seama și de concurența firmelor străine, îndeosebi a celor din S.U.A.
Gradul de utilizare a capacităților de producție rămîne încă scăzut (tabelul 2). Investițiile s-au repartizat numai pentru terminarea construcțiilor începute anterior (stiren+etilbenzen 160 mii t/an, PEJD 75 mii t/an, butanol 52 mii t/an, butadienă 60 mii t/an, etilenă 300 mii t/an), restul investițiilor au fost destinate modernizării (reconstrucției) instalațiilor existente, alocîndu-se următoarele sume:
— 1981 198 mrd. yeni;
— 1983 125 mrd. yeni;
— 1984 169 mrd. yeni.
Eforturile de C+D au fost îndreptate, în ultimii ani spre:

Tabelul 2

GRADUL DE UTILIZARE A CAPACITĂȚILOR DE PRODUCȚIE ÎN INDUSTRIA PETROCHIMICĂ DIN JAPONIA, %

Produsul	1980	1981	1982	1983
Etilenă	69,2	59,8	58,8	59,0
PEJD	75,0	64,1	63,3	60,2
PEÎD	73,4	65,7	65,5	69,5
Etilenoxid	78,0	68,8	63,4	63,1
Etilenglicol	73,3	59,7	51,8	48,1
Stiren	68,4	67,2	69,0	63,5
Polistiren	78,6	80,5	76,5	81,8
Polipropilenă	77,1	78,6	75,9	85,1
PVC	65,9	51,7	61,0	69,8
Acrilnitril	60,0	62,4	61,8	54,2
Cauciuc sintetic	73,6	67,2	61,1	64,5
Acetaldehidă	62,0	45,0	44,3	43,9
Benzen	70,7	64,0	66,1	65,2

— reducerea consumului energetic al principalelor produse sau al tehnologiilor energointensive (procesul de piroliză, de pildă), și înlocuirea acestora cu produse nou elaborate sau tehnologii nou dezvoltate. În acest sens, o atenție deosebită se va acorda producției de catalizatori;
— dezvoltarea la scară industrială a bioproduselor, extinderea biotehnologiilor;
— chimizarea cărbunelui, elaborarea de tehnologii pentru aceasta, obținerea de priorități în domeniu, mai ales pentru obținerea de etanol, acid acetic, etilenglicol;
— chimizarea biomasei pentru obținerea alcoolului.
Japonia importă peste 60% din necesarul de materii prime petroliere. Importă, de asemenea, gaze lichefiate (butan) din Arabia Saudită, mai ales ca materii prime pentru instalațiile de piroliză, în care a înlocuit fracțiunile petroliere lichide (sursa-țiței). Cantitatea de țiței utilizată în industria petrochimică a ajuns, în anul 1983, la 91% din cantitatea totală de țiței folosită în economia națională (1980 = 84%). Exportul Japoniei de produse petrochimice (tabelul 3) înregistrează o scădere, spre deosebire de import, care rămîne, în general, constant pe întreaga perioadă 1981—1984. Raportat la totalul producției petrochimice, exportul a reprezentat 6,8% (ca valoare) în anul 1983 față de 13,7% în anul 1975.
Ca valori, importul și exportul de produse petrochimice al Japoniei se situează astfel (în mrd. yeni):

	1981	1982	1983
Import	181,6	188,0	184,9
Export	345,2	327,7	311,7

Principalul partener de comerț pentru Japonia este China, după care se situează țările din sud-estul Asiei, care, împreună, au totalizat 20% din comerțul exterior al Japoniei (față

Tabelul 3

IMPORTUL ŞI EXPORTUL DE PRODUSE PETROCHIMICE AL JAPONIEI ÎN INTERVALUL 1981—1984, mii t

Produsul	1981	1982	1983	1984
IMPORT:				
etilenă	—	—	—	22
etilenglicol	100	155	159	187
polietilenă	19	68	39	—
stiren	161	77	119	132
polistiren	29	24	26	—
clorură de vinil	—	—	—	33
PVC	77	117	71	—
dicloretan	179	350	457	486
propilenă	12	6	16	33
polipropilenă	16	7	78	—
acid acetic	3	12	20	—
acetonă	24	21	22	—
acrilnitril	71	83	121	107
alcool butilic	5	20	21	—
butadienă	78	38	44	—
cauciuc sintetic	53	60	55	38
benzen	46	24	16	—
toluen	12	8	12	—
xilen	102	143	149	—
fenol	43	40	21	—
EXPORT:				
etilenă	16	17	9	—
etilacetat	7	6	13	
etilenglicol	50	12	22	—
polietilenă	281	277	249	297
polistiren	81	104	109	76
clorură de vinil	105	84	72	—
PVC	20	21	54	—
propilenă	19	19	38	—
polipropilenă	117	110	101	98
acid acetic	13	7	12	—
acetonă	13	12	22	—
acrilnitril	40	18	12	—
metiletilcetonă	38	34	40	—
cauciuc sintetic	210	196	200	203
benzen	231	134	96	119
toluen	126	85	90	59
xilen	39	49	4	17
acid tereftalic	156	161	137	—
fenol	32	33	53	—
anhidridă ftalică	34	41	22	—

de 80% în anul 1978). Urmează, ca importanţă pentru comerţul exterior, S.U.A. şi Canada; ca perspectivă, se urmăreşte creşterea exporturilor de produse petrochimice către Arabia Saudită şi India.

Chemische Technik, **12**, nr. 38, dec. 1986, p. 534.

G.M.

Restructurări în industria ureei în Japonia

Programul japonez de restructurare a industriei îngrăşămintelor chimice este încheiat, ajungîndu-se la o capacitate de producţie totală de 1,25 mil. t/an, nivel situat sub 1,49 mil. t/an, cît a fost stabilit iniţial. În consecinţă, s-a redus numărul producătorilor de uree la 5; firmele Mitsui Toatsu şi Ube Industries şi-au reproiectat instalaţiile existente, situîndu-se cu nivelul producţiei sub limitele stabilite prin sarcina de restructurare. Mitsui Toatsu a redus capacitatea unităţii de la Osaka cu 99 mii t/an, ajungînd la 478 500 t/an; Ube Industries şi-a redus, de asemenea capacitatea instalaţiei de la Sokai cu 108 mii t/an ajungînd acum la 95 mii t/an (tabelul 1).

Tabelul 1

RESTRUCTURAREA INDUSTRIEI DE UREE ÎN JAPONIA, mii t/an

Capacitatea iniţială	2 318,1
Sarcina de reducere	830,0
Reducerea actuală, realizată prin:	1 065,6
— închideri de instalaţii	857,8
— reproiectarea instalaţiilor existente	207,8
Capacitatea de producţie rămasă în funcţiune:	
— totală	1 252,5
din care la firmele:	
— Mitsui Toatsu, Chiba	89,9
— Mitsui Toatsu, Osaka	478,5
— Mitsubishi Gas, Niiaga	198,0
— Mitsubishi Chemical, Kurosaki	264,0
— Nissan Chemical, Toyama	126,9
— Ube Industries, Sakai	95,2

Producţia de uree în Japonia în trimestrul al III-lea 1986 a fost cu 18% mai redusă decît în perioada corespunzătoare a anului 1985. Consumul de uree, ca îngrăşămînt chimic, a scăzut cu 12%, ureea utilizată în industrie înregistrează o uşoară creştere a volumului.

Exportul a scăzut de la 210 mii t la 180 mii t/an; evoluţia producţiei şi consumului de uree în trimestrul al III-lea 1986 a prezentat caracteristicile din tabelul 2.

Tabelul 2

PRODUCŢIA ŞI CONSUMUL DE UREE ÎN JAPONIA ÎN TRIMESTRUL AL III-LEA 1986 COMPARATIV CU TRIMESTRUL AL III-LEA 1985, MII T S.A.

	1985	1986	Schimbare, %
APROVIZIONARE:			
— stoc iniţial	118 251	96 475	—18
— producţie	232 163	191 409	—18
— total	350 413	267 884	
CERERE:			
— consum intern pentru:			
• agricultură	63 698	56 289	—12
• industrie	107 107	111 215	+4
— total	170 805	107 504	—2
EXPORT:			
— îngrăşăminte chimice	39 033	12 635	—68
— produse industriale	108	3	—97
— total	39 141	12 638	—68
TOTAL CERERE	209 946	180 142	—14
— stoc final	140 467	107 742	—23
— total	350 413	267 884	

Nitrogen, nr. 164 nov.-dec. 1986, p. 11.

G.M.

Restructurări în industria amoniacului în Japonia

Industria amoniacului din Japonia este supusă unui proces de reducere a capacităţii de fabricaţie, dată fiind conjunctura pieţei mondiale şi particularităţile ţării în aprovizionarea cu materii prime, în condiţii de eficienţă economică.

Astfel, dintr-o capacitate de producţie existentă de 3,37 mil. t/an azot, 1,18 mil t/an N a fost inactivă din diferite cauze (reprofilare, opriri etc). S-a realizat o reducere cu 2,2 mil. t/an N a capacităţii de fabricaţie a amoniacului, faţă de o sarcină impusă de 2,7 mil t/an N. În acest fel, o treime din

capacitatea de producţie a NH_3 din Japonia a devenit inoperantă, faţă de sarcina de reducere cu 20% a capacităţii. La uree, 37% din capacitatea de producţie este inactivă (faţă de sarcina impusă de 36%), la acid fosforic 18% (sarcina a fost de 17%); şi la tipul de îngrăşăminte mixte (compounduri) s-a realizat o reducere de 11% faţă de 13% cît s-a cerut iniţial.

Fertilizer International, nr. 240, 4 dec. 1986, p. 3.

G.M.

Evoluţii în domeniul îngrăşămintelor chimice în zona Golfului Persic

Existenţa resurselor de gaze naturale şi de ţiţei în ţările din zona Golfului Persic a format baza dezvoltării industriei îngrăşămintelor chimice azotoase. În 1984/1985, regiunea avea o pondere de 5% în producţia totală mondială de uree, 14% în comerţul mondial cu uree (1 067 mii t). În aceeaşi perioadă, o capacitate de fabricaţie de 1,58 mil. t N (ca NH_3) a fost inactivă din cauza războiului dintre Iran şi Irak, fapt ce a determinat importarea a 310 mii t N (ca uree) în anul 1984/1985.

În general, productătorii din zona Golfului ca Arabia Saudită, Qatarul şi Kuwaitul, de exemplu, se găsesc într-o poziţie favorizată pe piaţa îngrăşămintelor chimice azotoase, din cauza costurilor de producţie scăzută şi apropierea de pieţele în continuă expansiune din Asia.

În ultimul an, industria de amoniac s-a găsit sub presiunea nevoii de export (din motive financiare) şi a preţurilor scăzute (din cauza reducerii preţului ţiţeiului), ceea ce a determinat comportări specifice fiecărei ţări producătoare de îngrăşăminte chimice azotoase.

Arabia Saudită. Din cauza reducerii preţurilor la ţiţei şi a scăderii voluntare a volumului de ţiţei extras, deficitul bugetar a fost de 17 mrd. dolari în anul 1985/1986; la o cotă de producţie stabilită de ţările OPEC, de 4,353 mil. barili/zi, deficitul bugetar se aşteaptă să fie redus la 13,5 mrd. dolari în 1986/1987. Răspunsul guvernului la acest deficit a fost de a reduce cheltuielile pentru proiectele de dezvoltare şi de a mobiliza sursele nepetroliere de venit ale ţării. În acest sens, ambele capacităţi de producţie de uree ale firmei SAFCO, de 115 mii t/an N la Damman şi 242 mii t/an N la Samman (complexul de la Jubail) au fost operate la un indice de utilizare a capacităţii de producţie de 100%. Exportul a scăzut însă cu 89 mii t N, în prima jumătate a anului 1986 faţă de 1985, îndeosebi din cauza reducerii cu 70% a vînzărilor de uree către India. Piaţa internă a consumat în 1984/1985 21% din producţia totală de uree (188 mii t N), existînd o tendinţă de creştere continuă a consumului intern, creştere susţinută de guvern pentru a dezvolta agricultura pînă la satisfacerea necesarului de produse agricole al ţării. Consumul intern de uree a crescut şi pe seama punerii în funcţiune a unei instalaţii de melamină, amplasată în localitatea Damman.

Exportul, la nivelul anului 1985/1986 reprezintă 300—354 mii t N.

Qatarul. Din anul 1982, economia ţării involuează, situaţia agravată şi de scăderea preţului ţiţeiului; surplusul bugetar de 1 090 mil. dolari înregistrat în anul 1985 se va transforma într-un deficit de 620 mil. dolari în anul 1986. În această situaţie, este afectat planul de dezvoltare industrială a ţării, cu excepţia proiectului de exploatare a zăcămintelor de gaz natural din partea de nord a ţării (în valoare de 600 mil. dolari), care se aşteaptă să devină o sursă importantă de venit, zăcămîntul fiind considerat ca unul din cele mai importante, ca volum, din lume; acesta va fi pus în funcţiune în ultimii ani ai deceniului '80.

Qatarul este un mare exportator de uree (alături de Arabia Saudită), totalizînd, în anul 1984/1985, cantitatea de 164 mii t N (ca NH_3) şi 326 mii t N (ca uree). Instalaţiile firmei Qafco au fost operate la un coeficient de utilizare a capacităţii de 90%.

Exportul de uree s-a redus ca volum, îndeosebi pe pieţele Chinei şi Indiei, dar compensarea s-a produs prin majorarea exportului către Iran; aici s-au livrat mai mult decît anul anterior cu 44 mii t N. Amoniacul a fost livrat mai mult către India.

Kuwaitul. Din cauza unei poziţii particulare (apropierea de zona beligeranţilor Iran şi Irak) OPEC-ul a acceptat o majorare a cotei de extracţie a ţiţeiului cu aprox. 1 mil. barili/zi. Veniturile bugetare scad, totuşi, cu 38% în 1986/1987 faţă de 7 698 mil. dolari cît s-au încasat în anul 1985/1986. Din această sumă, cota venitului din vînzarea ţiţeiului reprezintă 86% faţă de 89%, anul precedent.

În anul 1985, producţia de amoniac a fost de 323 mii t N, reprezentînd sub 34% din capacitatea de producţie instalată care este de 998 mii t N. Această situaţie poate fi pusă pe seama a doi factori: reducerea volumului de gaze asociate — materie primă pentru obţinerea amoniacului — concomitent cu reducerea cererii de ţiţei şi imposibilitatea depozitării unor cantităţi mai mari de amoniac din cauza pericolului unei acţiuni ostile externe pe cale aeriană.

Kuwaitul posedă 4 instalaţii de amoniac la complexul de la Shuaiba, din care ultima a fost contractată în anul 1984/1985; necesarul de ţiţei pentru întreg complexul acesta este estimat să atingă 2,5 mil. barili/zi, sau 2,5 ori mai mult decît cota acordată în prezent de OPEC.

Exportul de NH_3 a scăzut cu 79 mii. t N faţă de 133 mii t N în anul 1981; surplusul de amoniac a fost consumat zonal, pentru producerea ureei, a cărei producţie a crescut cu 31% faţă de aceeaşi perioadă, ajungînd la 281 mii t N, dar aceasta reprezintă încă 74% din capacitatea totală de fabricaţie.

Principala firmă sub care operează fabricile de îngrăşăminte chimice este PIC (Petroleum Industries Co.) care intenţionează să-şi diversifice activitatea şi să se extindă; investiţiile viitoare vor fi dirijate şi în afara ţării, în Tunisia, Bahrein.

Abu Dhabi. Veniturile provenite din exporturile de ţiţei s-au redus la 3 mrd. dolari în anul 1986, faţă de 8 mrd. dolari în anul 1984. În aceste condiţii, se cere industriei de amoniac să crească nivelul producţiei. Astfel, ambele instalaţii de amoniac ce au capacitatea de 272 mii t/an N şi cea de uree cu capacitatea de 228 mii t/an N funcţionează la întreaga capacitate. Din această producţie, 131 mii t/an N (ca uree) se exportă în India şi către firma Mitsubishi, care a comandat 46 mii t N în perioada 1986—1988.

Bahreinul. Ultima instalaţie de amoniac pusă în funcţiune are capacitatea de 272 mii t/an N şi aparţine firmei Gulf Petrochemical Industries Co., firmă care operează şi în Kuwait şi în Arabia Saudită.

Exportul include 70 mii t amoniac către India, 10 mii t amoniac dirijat către Turcia şi 16 mii t amoniac către Tunisia.

Instalaţiile de îngrăşăminte azotoase funcţionează la întreaga capacitate de producţie: reducerea exporturilor către unele ţări din Asia este compensată de creşterea exportului către ţările din zonă: Iran, Irak.

Iranul. Se estimează că în anul 1986/1987 veniturile ţării obţinute din exportul de ţiţei să ajungă la 10 mrd. dolari, faţă de 18 mrd. dolari cît s-au obţinut anul precedent. Deoarece exportul de ţiţei brut aduce 95% din venitul ţării şi 90% din venitul în valută, reducerea importurilor, dezvoltarea ramurilor industriale nepetroliere (şi a exporturilor de produse nepetroliere) sînt soluţii pe care guvernul le propune pentru viitor. Concomitent cu aceste măsuri se are în vedere şi dezvoltarea agriculturii proprii astfel ca în următorii 5 ani ţara să-şi poată satisface nevoile de produse alimentare.

Capacităţile nominale de producţie pentru îngrăşămintele chimice sînt de 905 mii t/an N (ca amoniac), 577 mii t/an N (ca uree) şi 74 mii t/an azotat de amoniu. Ca urmare a războiului cu Irakul, multe din aceste capacităţi nu funcţionează; din capacitatea instalaţiilor de uree, numai 252 mii t/an N este în funcţiune (din care 229 mii t/an N la instalaţia de la Shiraz pusă în funcţiune în martie 1986).

Dintre instalaţiile de fabricat amoniac, funcţionează numai o capacitate efectivă de 361 mii t/an N.

Importul de uree al Iranului a cunoscut un maximum în anul 1980 de 397,4 mii t N şi a rămas apoi, la nivelul de 250—275 mii t N în următorii ani. Principalii furnizori de uree ai Iranului sînt: Bulgaria, U.R.S.S., Pakistanul, Arabia Saudită, Kuwaitul, Qatarul şi UAE.

Irakul. Ţara este afectată de război, de preţul scăzut al ţiţeiului şi de închiderea conductei în anul 1982 de transport a ţiţeiului prin Siria.

Livrările de țiței s-au redus la 2 mil. barili/zi, față de 3,4 mil. barili/zi cît s-au înregistrat înainte de război. Din acest motiv, guvernul a fost nevoit să reducă importurile cu 2 mrd. dolari în anul 1986, dintr-un necesar de 5—10 mrd. dolari. Capacitățile de producție pentru îngrășămintele chimice azotoase sînt inactive (unele sînt distruse); se crede însă că mai funcționează o instalație cu capacitatea de 44 mii t/an N N (ca NH_3) amplasată la Alkaim, unitate ce livrează amoniac complexului de îngrășăminte chimice din zonă.

În Irak, în anul 1979 producția de amoniac a fost de 400 mii t N, toată cantitatea fiind consumată în țară. În anii 1981 și 1982 nu s-a produs amoniac, în anul 1983 s-a înregistrat o producție de 15 mii t N și apoi 30 mii t N în anul 1984. În anii 1979 și 1980, producția de uree s-a situat în jurul a 350 mii t/an N, cea mai mare parte din această cantitate fiind exportată. În timpul războiului nu s-a mai produs uree, țara devenind un importator net de 65—85 mii t/an N, obținută în deosebi din Arabia Saudită, Kuwait și România. În perspectivă, urmează a se construi noi instalații de îngrășăminte chimice azotoase: o instalație cu capacitatea de 300 mii t/an N (ca amoniac) și 500 mii t/an N (ca uree), instalații ce vor fi construite în localitatea Beiji, cu punere în funcțiune în anul 1988.

Există planul de a realiza o altă capacitate în Nordul țării, de 1 mil. t/an N (ca uree) cu punere în funcțiune în anul 1990. Dacă aceste planuri se vor realiza, Irakul se va situa printre principalii producători și exportatori de uree din regiune.

Nitrogen, nr. 164, nov.-dec. 1986, p. 22.

G.M.

Reducerea fenomenului de poluare a mediului înconjurător cu îngrășăminte chimice

Parlamentul danez a cerut guvernului să prezinte planuri pentru a reduce cu 50% pierderile de azot și cu 80% pe cele de fosfați, pierderi ce se regăsesc în apele daneze. Rezoluția a fost adoptată la jumătatea lunii noiembrie 1986 și a fost provocată, îndeosebi de pierderile înregistrate de producția de pește din apele daneze, în sezonul din toamna anului 1986, prin dezoxidarea apei ca rezultat al creșterii algelor — creștere stimulată de prezența azotaților și fosfaților deversați sau ajunși în afluenții naturali. Guvernul va trebui să-și prezinte propunerile la începutul anului 1987. Uniunea Fermierilor din Danemarca și reprezentanții Ministerului Mediului Înconjurător au căzut de acord cu conținutul rezoluției asupra utilizării îngrășămintelor chimice, în sensul reducerii potențialului de poluare a mediului. Se are în vedere reducerea cu 100 mii t a cantității de îngrășăminte azotoase ceea ce reprezintă 1/4 din totalul consumului de substanțe fertilizante al agriculturii.

Se estimează că, urmare a propunerilor guvernului de limitare a fenomenului de poluare, cantitatea de îngrășăminte chimice cu azot ar putea scădea cu 25% încă în anul 1987. De altfel, consumul de îngrășăminte chimice în Danemarca este în declin, el a scăzut în anul 1985/1986 cu 4%, față de 1984/1985, sau de la 398,1 mii t la 382 mii t s.a. La sortimentul, îngrășăminte fosfatice, scăderea a fost de 5%, în aceeași perioadă și 3% la îngrășămintele potasice.

Același tip de măsuri sînt luate în considerare și în Anglia de a limita consumul de îngrășăminte cu azot. Alarma a fost dată de creșterea cantității de nitriți în apa potabilă ca urmare a creșterii cantității de îngrășăminte azotoase în agricultura țării.

Pot fi luate în considerare unele forme de raționalizare a consumului de îngrășăminte chimice azotoase, ca de pildă instituirea unei taxe de utilizare, dar fermierii au probleme importante cu surplusul de produse agricole ceea ce complică soluțiile de raționalizare a consumului de îngrășăminte chimice.

În Olanda au fost impuse restricții ale utilizării îngrășămintelor chimice prin Actul de Protecția Solului emis la mijlocul anului 1986 și care devine efectiv cu 1 ianuarie 1987. Restricțiile impuse se referă, mai ales, la reducerea cantității de îngrășăminte fosfatice și de reziduuri industriale cu fosfor care privesc atît agricultorii, cît și producătorii de îngrășăminte. Sînt prevăzute perioadele cînd sortimentele de îngrășăminte fosfatice pot fi aplicate pe sol și cantitățile admise pentru fertilizarea recoltelor.

Nu sînt admise aplicări și depozitări de îngrășăminte chimice și deșeuri fosfatice pe zăpadă sau pe terenuri lipsite de culturi agricole. Cantitățile standard de îngrășăminte chimice ce pot fi aplicate de fermieri pentru fertilizarea pășunilor, de exemplu sînt de ordinul a 250 kg/ha P_2O_5 în întreaga perioadă 1987—1991; după 1991 această cantitate urmează să fie diminuată la 200 kg la începutul anului 1991 și 175 kg/ha în anul 1995. În ceea ce privește cantitatea de îngrășăminte chimice azotoase ce se poate aplica pe ha de teren arabil, nu este în uz nici o lege de limitare a acesteia, în Olanda.

Fertilizer International, nr. 240, 4 dec. 1986, p. 4.

G.M.

Firma Kellogg construiește în R. P. Chineză

Firma M. W. Kellogg a încheiat un contract cu R. P. Chineză pentru a realiza în R. P. Chineză o instalație la Sichuan, de fabricare a amoniacului, instalație caracterizată printr-un consum redus de energie. Instalația va avea capacitatea de producție de 600 t/zi amoniac și se va baza pe o tehnologie pe care firma Kellogg a aplicat-o pînă acum numai în Olanda și Canada, China fiind cea de-a treia țară care se bucură de avantajele acestei noi tehnologii și care se concretizează într-un consum energetic mai redus și anume de 25 mil. Btu/ s.t. de amoniac, sau 75% din consumul uzual din instalațiile convenționale. Consumul de combustibil reprezintă 50% din cel actual convențional.

Firma Kellogg proiectează instalația de la Sichuan astfel ca aceasta să fie mai eficientă decît instalațiile realizate de firmă după aceeași tehnologie; pentru aceasta se are în vedere o utilizare mai eficientă a energiei prin folosirea turbinelor cu gaz integrate în ciclul energetic al complexului petrochimic unde se amplasează instalația de amoniac.

Instalația va fi pusă în funcțiune în anul 1989. Aceasta este cea de-a doua instalație din cel de-al treilea complex industrial anunțat de firma China National Tehnical Import Corp. în anul 1986. Prima va fi construită de Uhde și Snamprogetti în localitatea Puyang din provincia Henan; cea de-a treia urmînd a fi amplasată în localitatea Fuling și care va fi realizată de firmele Jiang Feng Chemical și Machinery Corp.

Fertilizer International, nr. 241, 18 dec., 1986, p. 2.

G.M.

Prepararea sulfatului de amoniu din fosfoghips

Ghipsul natural, anhidritul şi ghipsul obţinut ca produs secundar pot fi utilizate ca materii prime pentru producerea sulfatului de amoniu cu ajutorul unui procedeu denumit Meseberg:

$$(NH_4)_2CO_3 + CaSO_4 \rightarrow CaCO_3 + (NH_4)_2SO_4.$$

Fosfoghipsul este transformat în nămol şi filtrat pentru îndepărtarea impurităţilor dăunătoare, care includ acid liber, compuşi cu fluor şi silice, materii organice şi particule fine. Nămolul de sulfat de calciu preparat reacţionează apoi cu amoniac şi bioxid de carbon, pentru a forma sulfat de amoniu şi carbonat de calciu. Produsul necesită o investiţie moderată de capital şi poate deveni economic în anumite condiţii.

Un dezavantaj al procedeului este obţinerea ca produs secundar a carbonatului de calciu, care, însă, poate fi utilizat în agricultură, sau la producerea cimentului. De asemenea s-au propus procedee pentru utilizarea carbonatului de calciu la producerea azotatului de amoniu şi calciu (prin amestecare cu azotat de amoniu).

Phosphorus and Potassium, nr. 146, nov.-dec. 1986, p. 32.

L.B.

Obţinerea acidului sulfuric din fosfoghips

Pentru prepararea acidului sulfuric se utiliza demult procedeul clasic Muller – Kuhne, în care ghipsul, cocsul şi argila reacţionează, la 900–1100°C, într-un cuptor rotativ, cu un flux în contracurent de gaze combustibile, produse prin arderea cărbunelui sau a uleiului combustibil. În cuptor au loc două reacţii principale; o parte din sulfatul de calciu este redus la sulfură de calciu:

$$CaSO_4 + 2C \rightarrow CaS + 2CO_2,$$

iar în zona mai caldă sulfura de calciu reacţionează cu cealaltă parte de sulfat de calciu:

$$CaS + 3CaSO_4 \rightarrow 4SO_2 + 4CaO.$$

În plus, o parte de sulfat de calciu este redusă direct la bioxid de sulf:

$$2CaSO_4 + C \rightarrow 2CaO + 2SO_2 + CO_2.$$

Argila din cuptor reacţionează cu sulfatul de calciu şi oxidul de calciu pentru a produce ciment clinker (silicat de calciu), iar bioxidul de sulf este utilizat pentru a produce acid sulfuric, prin procedeul cu contact. Acest procedeu de bază a fost astfel adaptat, încît să utilizeze în loc de ghips, fosfoghipsul. Economicitatea acestui procedeu depinde, în special, de calitatea cimentului obţinut şi de posibilităţile sale de vînzare.

Pentru a găsi căi mai economice de obţinere a acidului sulfuric din ghips, s-a făcut o serie de cercetări; astfel, prin procedeul Wheelock, fosfoghipsul este convertit într-un reactor cu strat fluidizat în două faze, utilizînd drept combustibil gaz natural. În procedeul Davy Mc Kee, se utilizează un sistem de cuptor cu grătar circular (mult utilizat în industria fierului şi oţelului), adaptat pentru a reduce fosfoghipsul, cu carbune şi cocs, ca reducători.

Alte procedee au avut ca scop să îmbunătăţească economicitatea prin utilizarea unor forme mai ieftine de energie, cum ar fi utilizarea drept combustibil a cărbunelui cu conţinut mare de sulf şi chiar utilizarea piritei împreună cu fosfoghipsul la alimentarea cuptorului (descompunerea piritei la eliberarea bioxidului de sulf este o reacţie exotermică, şi astfel pirita acţionează parţial ca un combustibil).

Phosphorus and Potassium, nr. 146, nov.-dec. 1986, p. 33.

L.B.

Un nou solvent Ektapro EEP

Societatea Eastmann Chemicals Int. a pus la punct un nou solvent, denumit Ektapro EEP (etoxi-3-propionat de etilenă), care se va utiliza în industria de vopsele şi cerneluri, pentru a înlocui acetatul de etilenglicol. Acest solvent nu este un derivat de etilenglicol. Viteza sa de evaporare este adaptată şi la uscarea la aer şi la uscarea în cuptor şi permite obţinerea unui luciu excelent. Caracteristica cea mai importantă a acestui solvent este puterea sa de dizolvare pentru o mare varietate de răşini, ceea ce permite să se obţină soluţii cu o vîscozitate mai mică decît cea obţinută cu alţi solvenţi, avînd o viteză de evaporare comparabilă. Aceasta se datoreşte structurii liniare a grupelor eter—ester şi a grupei propionil situată în centrul moleculei. Această calitate de a da soluţii cu vîscozitate mică permite să se mărească extracţiile uscate. Printre alte calităţi ale sale, trebuie să se menţioneze o tensiune superficială slabă, o rezistenţă electrică mare, un miros foarte slab. Toate aceste proprietăţi fizice fac ca acest solvent să fie un substitut de calitate pentru acetatul de etilenglicol.

Informations Chimie, nr. 273, iun. p. 109.

L.B.

Utilizarea azotului atmosferic

Cercetătorii britanici de la Universitatea din Sussex cercetează un procedeu de producere a amoniacului analog celui de fixare a azotului atmosferic în sol de nitrogenazele bacteriene. La fixarea biologică a azotului, nitrogenaza transformă azotul molecular atmosferic în amoniac, prin combinarea cu ioni de hidrogen din apă şi cu electroni care provin dintr-o sursă reducătoare. Molibdenul şi fierul au un rol mare în acest proces.

Cu toate că complecşii metalici capabili să fixeze azotul atmosferic au fost sintetizaţi încă din anul 1965, toate tentativele pentru a pune la punct un procedeu utilizabil practic au eşuat. Cercetătorii britanici au arătat că azotul molecular fixat pe unii complecşi de molibden şi de tungsten, în special cei ai căror liganzi conţin 4 atomi de fosfor legaţi la atomul metalic central, poate da amoniac cu protonii furnizaţi de un acid mineral. Rămîne de rezolvat problema cea mai dificilă, aceea a reciclării complexului care fixează azotul.

Pentru aceasta, cercetătorii britanici au încercat un procedeu electrochimic, care pare să dea rezultate încurajatoare.

Informations Chimie, nr. 273, iun. 1986, p. 117.

L.B.

Reducerea impurităților din acidul fosforic — cale de îmbunătățire a calității produsului

Reducerea nivelului calitativ al rezervelor mondiale de rocă fosfatică determină înrăutățirea parametrilor de calitate a acidului fosforic: în consecință, se urmărește înlăturarea sau reducerea conținutului de impurități din acid, pentru a-l menține în limite comercializabile.

Există, în general, două căi de reducere a nivelului impurităților din acid: o reducere sau separare a acestora înaintea obținerii acidului și tratarea acidului, ca atare, pentru purificarea lui.

Ca și alte multe elemente, fosforul este inclus într-o matrice complexă chimic din care se separă, pe cale chimică, urmărindu-se în procesul industrial de prelucrare a rocii fosfatice obținerea unui randament maxim raportat la fosfor. Cea mai bogată sursă de fosfor este cea cunoscută sub denumirea de „rocă fosfatică" ce cuprinde, însă, o varietate de compoziții, în funcție de originea geologică: unele roci sînt de origine sedimentară (Maroc și America), altele, de origine eruptivă (U.R.S.S., Africa de Sud); tabelul 1 redă compoziția unor tipuri de rocă comercializate pe piața mondială.

În ambele tipuri de rocă, minereurile fosfatice se încadrează în grupul apatitei, cele mai uzuale fiind:

- fluoroapatita $Ca_{10}(PO_4)_6(F,OH)_2$;
- francolita $Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(F,OH)_{2-x}$;
- dahlita $Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(F,OH)_{2+x}$;
- hidroxiapatita $Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(CO_3)(OH)_{2+x}$.

Fosfatul în aceste minereuri poate fi substituit cu un număr de alți anioni; mai mult, substituția nu este limitată la exemplele menționate, putînd apare silicați și aluminați care pot înlocui, parțial, fosfatul. De asemenea, calciul poate fi și el înlocuit prin urme de metale sau lantanide. Aceste substituții depind de condițiile din momentul formării rocii și de condițiile climatice ulterioare. Evident că toate aceste impurități pot fi regăsite parțial în acidul fosforic, modificîndu-i parametrii calitativi, mai ales cînd acesta se obține prin tehnologia pe cale umedă. De remarcat că nu toate impuritățile au efect negativ asupra procesului de fabricație; de pildă, silicea (SiO_2) poate avea efecte tehnice pozitive în timpul tratării masei de reacție în faza de acidulare (tabelul 2); magneziul, în schimb, mărește pierderile de acid fosforic în timpul fabricației și modifică negativ și calitatea îngrășămintelor solide obținute pe bază de acid fosforic. Se impune, din acest motiv, separarea impurităților de tipul Mg din mediul de reacție, cu toate că produsul finit poate conține, prin adaos ulterior ca micronutrient, anumite cantități de magneziu.

Așa cum rezultă din datele tabelului 2, nu toate impuritățile din roca fosfatică trec în acidul fosforic; unele dintre ele se recuperează înaintea fabricării acestuia, fiind separate în fosfogips. Cantitativ, impuritățile ce trec în masa acidului fosforic variază considerabil, în funcție de calitatea rocii, de condițiile de operare tehnologică și de calitatea utilajelor.

Alături de impuritățile din rocă, în acidul fosforic pot apare componenți nedoriți, proveniți din masa acidului sulfuric utilizat în reacție, ca și apa folosită în procesul tehnologic. Dintre aceste impurități, se remarcă metalele grele (provenite din H_2SO_4) și NaCl (provenit din apa de proces).

Impuritățile provenite din acidul sulfuric au influență negativă asupra creșterii viscozității produsului în timpul depozitării, fenomen ce poate produce greutăți, atît în faza de vehiculare a acidului fosforic, cît și pe piață (afectează calitatea acidului fosforic).

Tabelul 1

ANALIZELE CHIMICE ALE DIFERITELOR TIPURI DE ROCĂ FOSFATICĂ, %

Componentul	U.R.S.S., Kola	Africa de Sud, Phalaborwa	Maroc, Khouriba	S.U.A., Florida
Calitate, grade BPL, %	84	80	72/73	70
P_2O_5	38,87	36,50	33,31	32,41
CaO	50,46	52,0	52,05	47,20
SiO_2	1,16	1,20	3,25	7,30
F	3,30	2,50	3,90	3,80
CO_2	—	4,30	4,76	3,60
Al_2O_3	0,42	0,22	0,20	1,23
Fe_2O_3	0,29	0,48	0,18	1,03
MgO	0,09	1,50	0,35	0,36
Na_2O	0,43	0,23	0,70	0,63
Zn_2O	0,38	0,06	0,06	0,15
Substanțe organice	—	...	0,20	...
Carbon organic	—	—	—	0,20
SO_3	—	0,05	1,96	0,90
Clor	—	0,05	0,02	00,03
BaO			—	0,12
SrO	2,93	0,55	...	—

Influența calității rocii

Concomitent cu scăderea concentrației în substanță utilă a rocii fosfatice, cantitatea de impurități din acidul fosforic poate crește. Cînd studiile tehnico-economice arată că este mai avantajos să se separe impuritățile direct din rocă, înaintea obținerii acidului fosforic, această cale este adaptată de furnizorii de acid fosforic. Au fost dezvoltate, în acest sens, mai multe tehnici de separare a impurităților din rocă, acestea diferențiindu-se după natura și calitatea rocii utilizate în proces.

În unele cazuri, o spălare simplă și o sitare pot fi acceptate pentru îndepărtarea unor substanțe sterile din roca fosfatică. În alte cazuri, cînd roca conține calcită ($CaCO_3$) sau dolomită ($CaMg(CO_3)_2$) sînt necesare procedee de separare mai complicate, de tipul flotației. Cu toate acestea, pot rămîne în rocă însă unele impurități, ca, de exemplu, carbonați și materiale organice ce pot deranja desfășurarea procesului tehnologic de fabricare a acidului fosforic.

Prin calcinare, pot fi îndepărtate unele din aceste impurități, ca apa, hidrații și fluorul; în acelați timp, în procesul de calcinare crește reactivitatea rocii fosfatice. Din punct de vedere energetic, calcinarea este un procedeu scump, de aceea această tehnică a devenit mai puțin avantajoasă decît înaintea crizei energetice.

Ca flux tehnologic al procesului de prelucrare a rocii fosfatice, există variante zonale dar, în general, fluxul sa compune din următoarele faze: mărunțirea rocii fosfatice în mori mecanice pînă la o granulație de 0,6—2,0 mm; separarea sterilului în această fază se face pe cale uscată sau umedă; calea umedă (cu 4% apă în exces) tinde să se extindă în defavoarea procedeului pe cale uscată. În schema tipică de separare a sterilului din roca fosfatică pe cale uscată, mărunțirea și sitarea se fac într-o serie de utilaje; pentru sitare, se folosește un set de site, separîndu-se materialul sub- și supradimensionat și normal dimensionat;

— uscarea materialului, cînd această operație este necesară;

— colectarea prafului din aer pentru evitarea poluării și economia de material; în sistemul separării umede, îndepărtarea sterilului (impurităților din rocă) se realizează prin mărunțire, spălare cu apă, sortare dimensională — cu separare în hidrocicloane — și separare finală în filtre;

— flotația, ca operație fizică de separare, este necesară cînd roca este amestecată intim cu sterilul (ganga), iar fracțiunile granulometrice similare ca dimensiuni nu pot fi separate printr-o sitare simplă. În cazul flotației, fazele de mărunțire, spălare, sitare sînt dublate, materialul extras din mină și pregătit pentru flotație este depozitat într-un vas tampon (de stocare) din care este dirijat la o moară, apoi la un hidrociclon — pentru

Tabelul 2

EFECTUL IMPURITĂȚILOR ASUPRA PROCESULUI DE FABRICAȚIE A ACIDULUI FOSFORIC PRIN PROCEDEUL UMED

Impuritatea, concentrația în rocă, %	Proprietăți dorite	Proprietăți nedorite	Cantitatea din impuritate trecută în acid, %
Aluminiu 0,2—3,0% Al_2O_3	reduce procesul de coroziune datorat ionului fluor	formează fosfați complecși care împiedică filtrarea, crește viscozitatea acidului, precipită ulterior	70—90
Fier 0,1—2,0 Fe_2O_3	poate fi recuperat ca oxid de fier	formează fosfați complecși, influențează puternic asupra viscozității acidului, formează depuneri (șlam)	60—90
Magneziu 0,2—0,6 MgO	poate avea valoare nutritivă pentru sol	formează fosfați și fluosilicați complecși, împiedică filtrarea, scade calitatea produsului finit	—
Fluor 2,0—4,0 F	poate fi îndepărtat ca subprodus de reacție	se degajă parțial ca HF; se separă parțial în faza de filtrare, parțial se regăsește în șlamul format în acidul fosforic (depuneri); rezultă mult HF în timpul procesului de concentrare a acidului fosforic; prin reacție cu siliciu formează $H_2SI\ F_6$ ce modifică formarea cristalelor	25—75
Silice 1,0—10,0 SiO_2	transformă HF în produse mai puțin agresive	în cantități mari produce eroziunea utilajelor	5—40
Stronțiu și lantanide 0,0—3,0 Sr	—	inhibă recristalizarea gipsului hemihidrat; formează compounduri insolubile cu acidul fosforic la concentrații de 40% (P_2O_5)	—
Carbonați 0,7—8,0	—	peste concentrația de 0,03% poate coroda puternic unele metale	100
Substanțe organice 0,1—1,5 C		stabilizează spumarea în timpul acidulării; ingreuiază procesul de filtrare, prin blocarea porilor membranelor filtrante; colorează produsul finit	15—70
Cadmiu 0,8—255 p.p.m. Cd	—	cantități mari de Cd trec în produsul finit; metal toxic	70
Uraniu 35—400 p.p.m. U_3O_8	—	este recuperabil; poate fi valorificat ca subprodus; rămas în produs este radioactiv	75—80

separarea granulometrică — înainte de a fi trimis la celulele de flotație. La faza de flotație, concentratul de rocă este separat, filtrat și uscat.

Cînd o cantitate mai mare de 1,5% fier (și uneori asociat cu aluminiu) este prezent în rocă, se poate apela la separeara magnetică, drept o fază suplimentară a procesului de purificare a rocii. Faza aceasta suplimentară poate funcționa concomitent cu separarea uscată sau umedă, oxizii de fier (și de aluminiu) pot fi recuperați.

Apa utilizată într-una din faze se îndepărtează ulterior din rocă prin uscătoare rotative sau de alt tip.

Concentratele fosfatice sînt caracterizate printr-o distribuție granulometrică foarte îngustă, ceea ce duce la concluzia că instalațiile de filtrare orizontale și instalațiile de deshidratare de tip orizontal sînt cele mai indicate în tehnologia de purificare a rocii fosfatice.

Reducerea impurităților

Au fost cercetate mai multe procedee de separare a impurităților din roca fosfatică, dar nu toate au devenit comerciale. S-au răspîndit tehnicile specifice îndepărtării unor componenți, ca de exemplu:

a. Silicea și carbonații. Cel mai răspîndit procedeu este flotația, ce se realizează în 2 etape, ambele avînd ca obiectiv separarea componentului fosfat din gangă. În etapa tehnologică următoare, are loc reducerea conținutului de carbonat pînă la un nivel acceptabil. Într-o instalație nou realizată (în Tennessee Valley Authority's National Fertilizer Development Centre), atît silicea cît și carbonații din gangă se separă într-o singură fază. Procesul presupune un pretratament al suprafeței apatitei.

Datele de laborator au arătat că prelucrînd minereuri uzuale pe calea comercială s-a obținut un concentrat ce conține 31% P_2O_5 și sub 1% MgO.

Similar acestei metode (cunoscută și sub denumirea de TVA) de pretratare a rocii, a fost dezvoltat un procedeu propus de U. K. Department of Trade and Industry's Warren Spring Laboratory. Acest procedeu presupune separarea particulelor fine feromagnetice într-un cîmp magnetic. Amplificarea capacității de selecție magnetică se face prin acoperirea particulelor rocii măcinate cu o peliculă care se depune selectiv, fie pe particulele magnetice, fie pe cele nemagnetice.

Într-o instalație tip pilot, atît calcita cît și dolomita sau calcită/dolomită/apatită în amestec au fost separate, folosindu-se magnetita coloidală ca agent de acoperire. În acest sistem tehnologic, au fost testate un număr mare de impurități și minereuri comerciale; optimul separării a fost obținut la utilizarea agenților tensioactivi. De pildă, la Warren Spring Laboratory utilizarea acizilor fosforici drept colectori în faza de flotație s-a arătat interesantă prin rezultatele obținute. În același sens, Compagnie des Phosphate de Gafsa, din localitatea Gafsa — Tunisia, a anunțat dezvoltarea unui proces de flotație pentru separarea—îndepărtarea silicei și carbonaților. Într-o fază a experimentărilor au fost testați esteri fosforici și amine, variindu-se proporțiile dintre componenți, în funcție de natura impurităților ce se urmăreau a fi îndepărtate; a fost obținut, în acest fel, un concentrat de 32% P_2O_5 provenind de la o rocă cu o concentrație inițială de 14,5% P_2O_5.

Un alt exemplu de concentrare a P_2O_5 dintr-o rocă cu conținut de fosfați și silice îl prezintă firme Hindustan Zinc Ltd. din India (zăcămîntul de la Udaipur), care produce cantități diferite de minereuri fosfatice pornind de la un conținut inițial de 20—29% P_2O_5 și 24—40% SiO_2. Mina de la Udaipur trimite roca la 2 instalații de flotație, fiecare cu capacitatea de 300 t/zi. În procesul de flotație se folosește ca agent de emulsionare oleatul de sodiu, motorina, silicatul de sodiu.

Rezultatele obținute (obiectivul a fost de a reduce conținutul în SiO_2 pînă la 10%) nu satisfac, de aceea sînt testate, în continuare, noi sisteme de agenți de flotație, dîndu-se atenție unui agent, denumit Lilaflot (tipul Lilaflot OS 100), produs de firma Kenogard din Suedia. Performanțele procedeului de separare prin flotație a impurităților din roca fosfatică sînt dependente și de gradul de mărunțire a rocii, în mod obișnuit, 80% din roca măcinată trece prin sita de 200 mesh.

b. *Fierul.* Acesta poate fi componentul principal dintr-un amestec de minereuri în care apatita este elementul secundar, sau invers, fierul poate fi considerat conex, într-un amestec de mineruri din care apatita are ponderea principală în amestec.

În Suedia, din anul 1975 se separă apatită dintr-un amestec ce conține compuși cu fier. Procedeul de desfosforizare constă dintr-o mărunțire a rocii, urmată de flotație. Reziduurile rezultate în această

fază sînt trimise la o nouă instalaţie de flotaţie pentru îmbogăţirea, în continuare, a coeficientului de recuperare a fosforului.
Un procedeu mai nou a fost elaborat pe această bază şi implementat de către firma Luossavaara — Kirumavaara (IKAB), la Kiruna, în nordul Suediei. Aici, deşeurile separate după faze de defosforizare sînt mai întîi compactizate, iar apoi se trimit la separarea magnetică pentru recuperarea magnetitei.
Apatita se poate, de asemenea, separa prin flotaţie (cu o fază ulterioară de separare şi a magnetitei) pentru a da un concentrat comercializabil după filtrare şi uscare finală. Firma Phosphate Development Corporation (FOSKOR) din localitatea Phalaborwa, Africa de Sud, foloseşte, de asemenea, separarea umedă magnetică pentru recuperarea rocii fosfatice din minereurile bogate în fier. Aceste minereuri sînt iniţial exploatate din carieră, mărunţite în mori cu bare, separate pe grade de granulaţie într-o baterie de hidrocicloane, după care se trimit la separarea umedă magnetică, iar apatita se recuperează prin flotaţie. Zăcămîntul de la Phalaborwa şi-a schimbat calitatea, minereul încadrîndu-se în tipul pyroxenit, pentru prelucrarea căruia firma FOSKOR încearcă punerea la punct a unui procedeu bazat pe utilizarea separatoarelor magnetice supraconductoare pentru a duce, în final, la obţinerea concentratelor fosfatice pyroxenitice. O altă direcţie de cercetare se referă la calitatea agenţilor de flotaţie, prin înlocuirea acizilor graşi importaţi (de tipul acacia gum) cu produse proprii, derivate de la uleiul de tall şi din alte uleiuri vegetale.
c. *Magneziul.* Dintre toate impurităţile prezente în rocă, magneziul este un element cu puternică acţiune perturbatoare, separarea lui fiind practicată de mai mult timp. De pildă, la începutul anilor '70 s-a stabilit că formarea fosfaţilor de magneziu insolubili (şlam) se produce îndeosebi în timpul procesului de concentrare a acidului fosforic şi mai ales dacă acidul fosforic a fost obţinut dintr-o rocă ce conţine mai mult de 0,3% MgO.
U. S. Bureau of Mines a raportat recent că a elaborat un procedeu de reducere a conţinutului de MgO din roca fosfatică prin trecerea unui flux de SO_2 gazos printr-o suspensie apoasă de rocă. O schemă similară a fost testată, în acelaşi timp, de firma J. R. Simplot Co. din S.U.A. Conform acestei scheme, roca a fost parţial purificată înaintea acidulării complete. Şlamul apos al rocii fosfatice calcinate şi măcinate anterior (pînă la un refuz de 65% pe sita de 200 mesh) a fost tratat cu acid sulfuric şi menţinut la pH = 3 timp de o oră. După filtrare, soluţia apoasă conţine 74% MgO din magneziul conţinut în rocă, în timp ce fracţiunea solidă conţine peste 99,5% din fosfatul conţinut iniţial în rocă.
Tehnica flotaţiei utilizată la prelucrarea minereului fosfatic poate fi adaptată la separarea unui număr mare de impurităţi diferite, cu condiţia alegerii potrivite a colectorului cerut de procesul de flotaţie. Astfel, poate fi separată dolomita de apatită. În acest caz, în lucrările efectuate de Warren Spring Laboratory, la cererea firmei Albright & Wilson Ltd. din Anglia, s-au folosit acizi iminofosforici alchilsubstituiţi şi s-a stabilit că procesul de flotaţie răspunde la lungimea lanţului alchil; în testele efectuate s-a variat valoarea pH-ului sistemului într-un interval larg şi au fost încercaţi 9 acizi fosfonici şi 22 de roci minerale. Dintre aceşti agenţi de flotaţie, pentru cazul separării dolomitei de apatită, eficace s-a arătat a fi un lanţ alchilic de tipul C_6.
Într-o serie ulterioară de experimentări, o separare bună între apatită şi dolomită a fost obţinută cu un colector de tipul *n*-octil care a dus la un randament final de recuperare de 92% şi un grad de limpezire (final cleaner grade) de 13,3%.
O altă tehnică ce s-a dovedit utilă pentru îndepărtarea componentului dolomitic din roca fosfatică este tehnica HMS (Heavy Media Separation). În principiu, această metodă se referă la prelucrarea minereului prin alimentarea acestuia într-o suspensie vîscoasă lichidă de densitate intermediară: fracţiunea grea se separă prin descărcare cu un sistem potrivit, iar fracţiunea uşoară se scurge printr-un preaplin.
d. *Cadmiul.* Semnificaţia prezenţei cadmiului în roca fosfatică a fost numai recent stabilită şi nu există încă metode de separare a acestuia din rocă înaintea procesului de acidulare. Există o indicaţie de literatură despre o tehnică de reducere a conţinutului de cadmiu într-o rocă fosfatică, printr-o calcinare severă pînă la 1 150°C. Alte propuneri de reducere a conţinutului de Cd se referă la clorurarea şi îndepărtarea prin spălare a sărurilor cadmiului

Phosphorus & Potassium, nr. 146, nov.-dec. 1986, p. 27.

G.M.

Poluarea cu nitraţi — implicaţii pentru utilizarea îngrăşămintelor în agricultură

Creşterea concentraţiei nitraţilor în apa potabilă a suscitat atenţia organelor guvernamentale şi de protecţie a mediului înconjurător. Concentraţia ridicată în nitraţi a apei potabile este, de obicei, consecinţa utilizării intensive a solului agricol. De pildă, în cazul ţărilor din nord-vestul Europei, nivelul nitraţilor în apă poate depăşi 400 mg/l sau este de 8 ori mai mare decît recomandările curente din ţările CEE.
Un raport întocmit în anul 1983 de către Royal Society din Anglia a stabilit că nivelul concentraţiei nitraţilor în sursele de apă din Anglia a crescut rapid în ultimii 20 de ani şi tinde să crească continuu, în viitorul previzibil.
Prezenţa nitraţilor în apa de băut prezintă risc pentru sănătate, chiar dacă are o acţiune toxică redusă; riscul creşte la transformarea nitraţilor în nitriţi care sînt mult mai activi biologic şi mai toxici pentru organism. Nitriţii blochează oxidarea hemoglobinei (prin formarea metahemoglobinei), mai ales la copii, putînd avea efecte letale.
Recent, s-a dovedit posibilitatea ca ingerarea nitraţilor (şi ulterior conversia lor la nitriţi) să crească riscul cancerului gastric. Este adevărat că nitrosoaminele, care s-au dovedit a fi vinovate de formarea tumorilor gastrice la animale, pot fi produse şi prin combinarea nitraţilor cu aminele proteice; acelaşi mecanism este valabil şi pentru tumorile umane.
În anul 1970, Organizaţia Mondială a Sănătăţii (OMS) a introdus următoarele reglementări pentru conţinutul de nitraţi în apa de băut:
— concentraţia maximă recomandată 50 mg/l.
— concentraţia maximă acceptată 100mg/l
În anul 1984, concentraţia maximă recomandată de OMS s-a redus la 45 mg/l, pentru ca, un an mai tîrziu, limita să se modifice din nou, la 25 mg/l. În Anglia, sînt în vigoare derogări de la aceste limite, acceptîndu-se ca media pe mai multe luni să nu depăşească valoarea de 80 mg/l cu un maxim de 100 mg/l; aceste derogări sînt valabile 3 ani.
Deoarece sursa principală de impurificare a mediului cu nitraţi o constituie îngrăşămintele chimice azotoase, este declanşată o acţiune de limitare a cantităţii de îngrăşăminte chimice folosite în agricultură, acţiune iniţiată indeosebi de organizaţiile de protecţie a mediului înconjurător din Europa Occidentală. Aceste acţiuni s-au concretizat deja, la nivel guvernamental, în R. F. Germania şi Olanda.
În acest sens s-au formulat propuneri de stabilire a unei taxe pe utilizarea îngrăşămintelor chimice cu azot; o asemenea taxă există în Elveţia în valoare de 20% faţă de costul îngrăşămintelor. Se pare că taxa nu a avut drept efect reducerea concentraţiei de azotaţi în sol ci numai reducerea veniturilor fermierilor.
Pentru a se stabili măsura în care îngrăşămintele chimice cu azot poluează apa freatică, firma I.C.I. — Anglia a apelat la tehnica azotului marcat radioactiv. Din 3 reprize de îngrăşăminte chimice azotoase aplicate solului, cu valoarea de 250, 500 şi 800 kg s.a./ha N, în apa potabilă s-au regăsit următoarele cantităţi din azotul iniţial aplicat: 0,14%, 3,1% şi 18%. Este evident pericolul ce-l prezintă dozele mari de îngrăşăminte chimice azotoase aplicate în agricultură.
Dintre alte surse de contaminare a apelor freatice (tabelul 1) şi a efluenţelor naturali cu azotaţi, se reliefează importanţa apelor reziduale provenite din zootehnie. Această observaţie este deosebit de importantă pentru Olanda, unde sînt utilizate cantităţi mari de îngrăşăminte organice pentru fertilizarea solului.
Nu fără importanţă este aprecierea momentului optim de aplicare a îngrăşămintelor chimice pentru dinamica con-

Tabelul 1

BILANŢUL AZOTULUI ÎN AGRICULTURA DIN ANGLIA, mii t s.a.N

Proveniența azotului	1978	1985*
Azot fixat biologic	150	150
Azot antrenat de ploi	275	300
Îngrăşăminte organice, animale	1 020	1 100
Deşeuri agricole	47	50
Azot din ape reziduale	26	26
Îngrăşăminte chimice azotoase	1 150	1 400
Pierderi în efluenţii naturali	326	370

* estimări, sursa I.C.I. — Anglia

centraţiei azotaţilor/azotiţilor în sol, cunoscut fiind faptul că plantele solicită maximum de îngrăşăminte în perioada creşterii, neuniform de-a lungul anului. Paralel cu căutarea celor mai nimerite căi de reducere a posibilităţii ajungerii nitraţilor în efluenţii naturali, sînt cercetate şi posibilităţi de tratare a apelor contaminate cu NO_3^-/NO_2^- de tipul:

— amestecarea apelor contaminate cu ape curate şi depozitarea lor pe termen lung, pentru a înlesni reducerea azotaţilor/azotiţilor de către bacterii;

— tratarea apelor contaminate cu substanţe schimbătoare de ioni (ionul Cl^- contraionul NO_3^-), rezultînd, în final, un efluent ce conţine clor, sulfaţi, nitraţi şi bicarbonaţi şi care, pînă în prezent, se depozitează în apa de mare;

— metode biologice de denitrifiere în condiţii anaerobe pentru reducerea NO_3^- la azot. Bacteria folosită în acest scop are nevoie de o sursă de carbon (de tipul alcoolului metilic sau etilic), iar în timpul procesului biologic se degajă mirosuri neplăcute.

Concentraţia NO_3^- în apele freatice şi în efluenţii naturali se aşteaptă să crească în viitor; concomitent, vor creşte şi nevoile de apă pentru industrie şi agricultură, ceea ce are ca urmare, reducerea timpului de denitrifiere biologică a rezervelor de apă.

În politica ţărilor din CEE, se are în vedere ca cheltuielile ocazionate de depoluarea apei cu nitrati/nitriţi să fie suportate de sursa poluantă cînd aceasta este precis identificată. Se are în vedere ca prin sursă poluantă să se înţeleagă inclusiv o ţară cînd aceasta impurifică un bazin sau un efluent natural comun mai multor ţări.

Nitrogen, nr. 162, iul.-aug. 1986, p. 22.

G.M.

•cooperare-dezvoltare

Societatea Ruhr — Stickstoff a prevăzut să construiască, în cadrul planului său de modernizare, o instalaţie de acid azotic cu o capacitate de 500 000 t/an la complexul de la Herne din R. F. Germania. Instalaţia va intra în funcţiune în anul 1989 şi va înlocui 5 instalaţii vechi din aceea regiune şi una situată la Langelsheim.

Nitrogen nr. 163, sep. — oct. 1986, p. 10.

L.B.

În Anglia, societatea Scottisch Agricultural Industries va produce 900 t/zi azotat de amoniu care se va utiliza în instalaţia de granulare de la Leith, pentru a produce 1 000 t/zi îngrăşăminte NPK.

Pentru obţinerea îngrăşămintelor NPK se va utiliza procedeul cu reactor tubular, pus la punct de societatea Cdf. Chimie din Franţa

Nitrogen nr. 163, sep. — oct. 1986, p. 10. L.B.

Societatea W. R. Grace and Co. va construi o instalaţie pentru producerea amoniacului în Trinidad. Instalaţia va costa aproximativ 140 mil. dolari şi va dubla capacitatea Trinidadului de producere a amoniacului, ajungînd la 735 000 t/an.

Nitrogen nr. 163, sep. — oct. 1986, p. 10. L.B.

În Franţa, societatea Rhône Poulenc Chimie de Base, a dat în funcţiune o capacitate importantă de fabricare a diacizilor, la Chalampé. Această investiţie se înscrie în politica de valorificare a produselor secundare de la fabricarea nailonului. Produsul comercializat va fi un amestec de acid succinic, acid glutaric si acid adipic care se utilizează la fabricarea poliuretanilor, a plastifianţilor, a detergenţilor etc.

Informations Chimie, nr. 273, inu. 1986, p. 97. L.B.

La Ensenada, în Argentina, Societatea Krupp Koppers va construi o uzină pentru producerea dimetiltereftalatului, care va intra în funcţiune în anul 1988. Se va utiliza procedeul Dynamit Nobel, va avea o capacitate de 45 000 t/an şi va costa aproximativ 200 mil. D.M.

Informations Chimie, nr. 273, iun. 1986, p. 98.

L.B.

Societatea Lurgi va construi în Argentina, la Mendoza, o instalaţie pentru producerea polipropilenei cu o capacitate de 40 000 t/an, care va putea fi mărită la 60 000 t/an. Instalaţia va utiliza procedeul BASF şi va intra în producţie în anul 1988.

Informations Chimie, nr. 273, iun. 1986, p. 99 L.B.

Datorită creşterii cererii de acid citric, producătorii europeni au hotărît să-şi mărească capacitatea de producţie. Astfel, societatea Pfizer va mări capacitatea de producere a acidului citric la uzina Cork din Irlanda cu o treime (capacitatea actuală este de 25 000 t/an).

Societatea Yungbunzlauer din Austria îşi va mări capacitatea de la 45 000 la 60 000 t/an.

În Marea Britanie, societatea Sturge Biochemicals îşi va mări capacitatea de fermentare de la Selby, pentru a produce mai mult acid citric.

De asemenea, societatea Benckiser din R. F. Germania şi-a mărit capacitatea totală a instalaţiei de la Ludwigshafen la 35 000 t/an

Informations Chimie, nr. 273, iun. 1986. p. 100.

L.B.

Societatea Magellan International Nitrogen Co. a prevăzut să construiască o instalaţie de amoniac cu o capacitate de 1 225 t/zi şi una de uree, cu o capacitate de 15,65 t/zi, la Cabo Negro, în apropiere de Punta Arenas, Chile. Costul complexului este estimat la aproximativ 278 mil. dolari şi se va utiliza procedeul AMV al societăţii I.C.I. pentru fabricarea amoniacului, procedeul Stamicarbon, pentru fabricarea ureei şi procedeul pus la punct de societatea NSM, pentru granulare.

Nitrogen, nr. 163, sep. — oct. 1986, p. 10

L.B.

În Egipt, la Suez, se va construi o instalaţie pentru producerea amoniacului pe bază de gaz, cu o capacitate de 363 t/zi. Noua instalaţie, care va utiliza procedeul Haldor Topsoe, va înlocui eventual instalaţiile vechi existente încă din 1950.

Producţia instalaţiei, va fi utilizată pentru fabricarea sulfatului de amoniu.

Nitrogen nr. 163 sep. — oct. 1986, p. 10.

L.B.

Societatea Projects and Development Ltd. din India a anunţat intrarea în funcţiune a instalaţiei de producere a bicarbonatului de amoniu cu o capacitate de 12 t/zi. Acest produs are avantajul de a oferi o cale simplă de producere a îngrăşămintelor cu azot pentru consum local.

Nitrogen, nr. 163, sep. — oct. 1986, p. 13.

L.B.

În Siria, societatea M. W. Kellogg va converti instalaţia de amoniac, cu o capacitate de 1 000 t/zi, să utilizeze ca materie primă gazul natural, în loc de ţiţei. Transformările vor costa aproximativ 5 mil. dolari; se va instala un compresor pentru alimentarea gazului şi se vor modifica furnalul de preîncălzire, instalaţiile de desulfurizare şi arzătoarele instalaţiei de reformare primară.

Nitrogen, nr. 163, sep. — oct. 1986, p.13.

L.B.

BIOTEHNOLOGIE

Dicţionar de biotehnologie

Domeniu modern, în plină şi accelerată dezvoltare, biotehnologia se dovedeşte nu numai o practică industrială care a revoluţionat majoritatea concepţiilor tehnologice, ci şi un domeniu ştiinţific de mare complexitate, a cărui definire este una dintre cele mai grele probleme. Nici o problemă nu poate fi rezolvată corect pînă a nu fi formulată cu precizie. Acest adevăr este valabil şi pentru domeniul biotehnologiei, o ştiinţă nouă, de avangardă. Răspunzînd unei necesităţi fundamentale, de lămurire şi precizare a unor noţiuni de bază ale biotehnologiei, rubrica aceasta îşi propune să prezinte cei mai importanţi termeni ai domeniului, din a căror dezbatere să se poată construi cu elemente solide edificiul conceptului de biotehnologie.

Biocataliza, cataliză enzimatică sau cataliză biochimică. Importanţa proceselor catalitice pentru chimie în general şi pentru tehnologia chimică în particular este cunoscută. Eficienţa economică a folosirii industriale a proceselor catalitice este un fapt bine stabilit şi îndeajuns de cunoscut. Se poate spune că tehnologia chimică a devenit cu adevărat eficientă numai odată cu trecerea la practica proceselor catalitice. Procesele catalizei clasice, fie ea omogenă, fie heterogenă privesc, în esenţă, desfăşurarea unei reacţii sau a unei secvenţe scurte de reacţii în mod rapid, prin angajarea unui număr mare de centre de reacţie. În mod statistic, acestea se formează, acţionează şi se descompun, acţiunea lor nefiind sincronă şi concertată. Accesul reactanţilor la centrul de reacţie, eliminarea produşilor de reacţie etc. se realizează prin utilizarea unor temperaturi şi presiuni, uneori foarte mari. Fiecărui proces catalitic îi sînt deci caracteristice anumite valori optime ale parametrilor cinetici şi termodinamici. Realizarea acestor valori optime a ridicat problema economicităţii proceselor catalitice de la care se obţinuseră deja reduceri spectaculoase ale temperaturilor şi presiunilor de lucru. Ar fi fost de dorit o alternativă care să elimine definitiv temperaturile şi presiunile ridicate. Atenţia cercetătorilor a fost captată de apariţia unor noi catalizatori, biocatalizatorii sau altfel spus enzimele, care nu necesită condiţii deosebite pentru a-şi putea desfăşura activitatea. Alături de acest avantaj cu implicaţii energetice dintre cele mai convenabile, enzimele mai prezintă încă următoarele caracteristici: manifestă o specificitate de substrat foarte ridicată; îşi pot ridica mult stabilitatea prin aplicarea anumitor tratamente (imobilizare etc.); pot ajunge la activităţi catalitice superioare (ca viteză de reacţie) prin aplicarea unor „aditivi" specifici adecvaţi (activatori); biosinteza lor se face cu randamente foarte mari şi în condiţii dintre cele mai avantajoase; se pot asocia secvenţial, realizînd un anumit număr de reacţii consecutive. Toate aceste avantaje au creat un curent de opinie foarte favorabil în rîndul chimiştilor catalişti pentru cataliza enzimatică, biochimică sau biocataliză. Aceasta are, desigur, multe elemente comune cu cataliza clasică dar prezintă şi unele particularităţi. Este vorba de specificitatea procesului biocatalitic. Diferenţa dintre un catalizator clasic şi o enzimă este cam aceea dintre un robot foarte, foarte bun şi un om mediu. Biocataliza se deosebeşte de cataliza clasică prin complexitatea foarte mare, caracteristică tuturor sistemelor vii (de aici şi forţa biotehnologiei — ştiinţa tehnologiilor care uzează de agenţi de conversie vii — sisteme vii). Trăsătura cea mai caracteristică a proceselor biocatalitice este folosirea biocatalizatorului, adică a enzimei. Aceasta determină specificitatea procesului prin caracteristicile proprii enzimelor. Astfel, deşi la rîndul lor procesele biocatalitice sînt şi ele foarte diverse, ele se caracterizează prin aceea că toţi catalizatorii fac parte din una şi aceeaşi clasă de substanţe: proteinele catalizatorii clasici sînt mult mai diversificaţi în această privinţă. Toţi biocatalizatorii sînt substanţe macromoleculare, avînd o complexitate structurală foarte ridicată. Această complexitate determină o serie de trăsături specifice, cum ar fi:

1. Un mare număr de izomeri posibili, implicit de răspunsuri conformaţionale pe care catalizatorul poate să le dea celor mai fine variaţii ale condiţiilor mediului de reacţie.

2. Posibilitatea separării procesului catalitic în mai multe trepte funcţionale ataşate unor structuri materiale distincte (funcţiune prehensivă orientată, funcţiune catalitică, funcţiune de eliminare orientată, funcţiuni cognitive, de recunoaştere a calităţilor de substrat sau de produs de reacţie, situs de reglare, situs catalitic etc.).

3. Posibilitatea realizării unor condiţii interne de reacţie, diferite de condiţiile exterioare de lucru, (pH, tărie ionică, etc. caracteristice situsului catalitic sau de combinare). Adică enzimele au o anumită autonomie faţă de mediul de reacţie, situaţie foarte greu de surprins în cazul catalizei clasice.

4. Pentru enzime, există posibilitatea de a fi sintetizată cu multă precizie şi într-un număr limitat de variante, de obicei doar cele care au sens din punct de vedere al reacţiei care trebuie catalizată (catalizatorul clasic se poate sintetiza în foarte multe variante, căutarea celei optime durează ani).

5. Enzima are unul sau foarte puţine centre de reacţie, toate însă aflate sub o fermă coordonare, ceea ce permite atingerea unei viteze de reacţie foarte mari. Enzima cunoaşte o singură formă de hazard: există sau nu substrat? Catalizatorul clasic este, de obicei, un centru de reacţie pentru care substratul poate veni din foarte multe direcţii, iar produsul de reacţie poate pleca în foarte multe direcţii. De obicei, produsul de reacţie este deplasat pasiv prin afinitatea competitivă a substratului pentru centrul de reacţie. Enzima elimină prompt produşii de reacţie.

6. Enzima este întotdeauna o parte a unui sistem (un subsistem), ea nu există izolat, ea are relaţii de context metabolic cu alte enzime, astfel încît poate să-şi racordeze activitatea la o asociaţie cu alte enzime rezultînd un proces unitar cu legături organice autocontrolate. Acest lucru nu este posibil în cazul unui catalizator clasic, lipsit de finalitatea procesului pe care îl desfăşoară.

7. Enzimele admit şi necesită intermediari comuni (cofactori, substraturi, vitamine etc.) prin care îşi exercită specificitatea de substrat. Aceştia li se asociază în timpul desfăşurări reacţiei, disocierea şi asocierea, de şi cu ei, avînd loc cu uşurinţă.

După cum reiese din paralela dintre catalizatori şi biocatalizatori (enzime), procesele biocatalitice sau cataliza biochimică beneficiază de o determinare complexă, mai nuanţată, şi ating o precizie mult superioară celor clasice. Dintr-un anumit punct de vedere, se poate afirma că biocataliza sau cataliza biochimică este o parte a catalizei chimice generale. Însă din punctul de vedere al posibilităţilor sale concrete şi al mijloacelor caracteristice, biocataliza constituie un domeniu cu totul aparte, în care se manifestă principiile fundamentale ale materiei vii.

Cunoaşterea aprofundată a enzimatologiei (domeniu din care a evoluat biocataliza) şi a metabolismelor este însă de natură să facă din biocataliză un instrument de mare valoare practică. În această direcţie, deosebit de promiţătoare pentru industrie se anunţă biochimia xenobioticelor cu biocataliza aferentă. Sub rezerva unei interpretări precise a sensului unui proces metabolic, este posibilă aplicarea desfăşurării sale enzimatice la substanţe care nu sînt metaboliţi, ci candidaţi la această postură. Impunerea acestei calităţi de substrat unei enzime poate fi realizată pentru anumite substanţe cu toate consecinţele practice care decurg din acest fapt. În fond, aceasta este direcţia în care biocataliza, ar veni în întîmpinarea cerinţelor industriei pe calea realizării unor biotehnologii curajoase. Altfel spus se face saltul, în biocataliză, de la biomasă ca substrat al proceselor enzimatice, la compuşi care se întîlnesc în industrie. În acest fel, biocataliza va înlocui, parţial, procesele catalitice clasice, aducînd produselor un foarte mare spor de calitate şi rentabilizînd producţia industrială. Aceste perspective, desigur atrăgătoare, nu trebuie însă considerate ca realizabile imediat, procesele biocatalitice avînd, şi ele, anumite limitări, care îngreunează aplicarea lor. Dintre acestea, reţinem ca mai importante: necesitatea unor chimicale caracteristice producţiei de şi lucrului cu enzime, necesitatea realizării unor utilaje adecvate şi, nu în ultimul rînd, necesitatea formării unor specialişti competenţi, căci avantajul domeniului constă în necesitatea unor investiţii materiale modeste dar a uneia intelectuale de mare valoare. În caz contrar, investiţia materială tinde spre o creştere continuă, care, la un moment dat, anulează economicitatea constituţională a domeniului.

M. ZAMFIR

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Prepararea şi studiul suprafeţelor de sticlă sililate cu grade de umectare diferite. S-a utilizat un nou tip de agent de sililare, carbamidatul de N, N-dimetiltrimetilsilil, în hexan, pentru a metila suprafeţe de sticlă. Au fost obţinute suprafeţe omogene în domeniul de umectabilitate între 51 şi 104° unghi de contact al apei, cu o bună reproductibilitate, controlînd atît concentraţia reactantului, cît şi timpul de reacţie. Omogenitatea suprafeţelor sililate a fost confirmată prin valorile mici găsite pentru deviaţia standard (0,7—2,5°) şi pentru histereza (5—7°) unghiului de contact al apei. În cursul studiului stabilităţii suprafeţelor sililate, a fost urmărită variaţia în timp a unghiurilor de contact în sisteme cu unu şi două lichide; micşorarea în decurs de o oră a acestora a fost de 2—5°. Stabilitatea în timp la hidroliză a suprafeţelor celor mai hidrofobe a fost studiată în funcţie de *p*H şi de temperatură, găsindu-se că, în domeniul dat de parametrii (*p*H = 2,0—12,0; T = 298—333 K; t = 2—24 ore), stabilitatea suprafeţei a fost cel mai puţin influenţată de timpul de hidroliză. În mediu neutru, la 298 K şi o durată de tratament de 2 ore a plăcilor, unghiurile de contact au scăzut numai cu 3—4°, iar dispersia unghiurilor de contact nu a depăşit nici ea valoarea iniţială. Omogenitatea şi stabilitatea suprafeţelor de sticlă sililate astfel preparate corespund prin urmare pentru experienţele de umectare. Autorii au arătat de asemenea că rezultatele hidrofobizării plăcilor de sticlă plane pot fi utilizate şi pentru modificarea reproductibilă a suprafeţei capilarelor de sticlă.

HORVÖLGYI, Z., KISS, E. şi PINTÉR, J., Magy. Kém. Folyoirat, **92**, nr. 11—12, noiem.-dec. 1986, p. 488—494.

A.W.

O teorie generalizată a analizei cantitative a sistemelor amfolite (acid, bază) multicomponente prin titrare potenţiometrică. Se propune o relaţie pentru determinarea cantitativă a amfoliţilor în sisteme multicomponente, prin titrare potenţiometrică. Mai întîi este studiat cazul unui singur component, prin titrare în trepte. Ecuaţia rezultată este aplicabilă la determinarea constantelor de ionizare sau de protonare totală a amfoliţilor. Generalizarea acestei ecuaţii la sisteme amfolite multicomponente duce la o relaţie lineară în concentraţiile iniţiale. O altă generalizare a metodei este aplicarea ei la sisteme cu tautomeri. Aceasta furnizează o formulă foarte asemănătoare celei menţionate, dar interpretările constantelor sînt diferite. Pentru determinarea tuturor constantelor de ionizare ale amfoliţilor este adesea necesară titrarea lor atît cu acizi, cît şi cu baze. Pentru a avea o curbă de titrare fără un punct de ruptură, se dă o relaţie pentru conversia reciprocă a celor două tipuri de date. Toate relaţiile sînt uşor programabile în limbajele BASIC sau de asamblare, fiind astfel aplicabile la prelucrarea datelor de titrare prin calculatoare de control al titrării.

BILLES, F. şi TOTH, A., Acta Chim. Hung., **123**, nr. 1—2, sept.-oct. 1986, p. 3—13.

A.W.

Îndepărtarea unor săruri alcaline din soluţie apoasă cu ajutorul unui electrod de cărbune activ. A fost stabilită o metodă pentru îndepărtarea unor electroliţi prin electroliză, cu cationi concentraţi şi imobilizaţi local în porii unui catod din cărbune activ şi anioni captaţi în camera anodică. Au fost folosiţi ca material sulfaţi de potasiu şi de sodiu. Aparatul utilizat a fost alcătuit din trei părţi: o cameră de electrod, o pompă de circulaţie şi un rezervor. Anodul a fost o sîrmă de platină dispusă în jurul unui tub de porţelan poros, iar catodul era format dintr-o pungă de poli (diclorură de viniliden) care conţinea o tijă de grafit înconjurată de cărbune activ. Lucrînd cu o circulaţie în timpul electrolizei de 100 min, la 50 mA, au fost îndepărtaţi din soluţie 99% din ionii sulfat şi de potasiu (respectiv sodiu). Cu privire la mecanismul îndepărtării electrolitului, se consideră că ionii sulfat au fost îndepărtaţi în exclusivitate în camera anodică, ca acid sulfuric, iar ionii de metal alcalin au fost captaţi şi concentraţi sub formă de hidroxid în porii electrodului de cărbune activ. Acţiunea tubului de porţelan poros constă în împiedicarea amestecării acidului sulfuric format cu soluţia în circulaţie. Natura cărbunelui activ nu influenţează eficienţa îndepărtării electrolitului.

ICHINOSE, M., YASUOKA, T., MITSUZAWA, S. şi SASAKI, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., **59**, nr. 11, noiem. 1986, p. 3 347—3 349.

E.B.

Adsorbţia tetracloro-*p*-benzochinonei din diferiţi solvenţi pe oxizi de metale. Pentru a se confirma importanţa interacţiunii acid - bază pe interfele solid-lichid, a fost studiată adsorbţia pe oxizi metalici a tetracloro-*p*-benzochinonei (cloranil). Cantitatea de cloranil adsorbit pe suprafeţele unor oxizi metalici — Al_2O_3 şi TiO_2 — a fost determinată din trei solvenţi bazici şi doi solvenţi acizi. S-a constatat că izotermele de adsorbţie respective sînt de tip Langmuir pentru ambii oxizi. A rezultat că concentraţiile radicalilor anionului cloranil descresc cu creşterea interacţiunii acid-bază între solvenţii bazici şi cloranil sau între solvenţii acizi şi centrele donoare de electroni de pe oxizi. Concentraţiile acestor radicali formaţi pe Al_2O_3 sînt mai mari decît cele de pe TiO_2, în toate sistemele de solvenţi, dovedind că centrele donoare de electroni de pe Al_2O_3 manifestă o mai mare donicitate de electroni decît cele de pe TiO_2.

ESUMI, K., MIYATA, K., WAKI, F. şi MEGURO, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., **59**, nr. 11, noiem. 1986, p. 3 363—3 366.

E.B.

Fenomene interfaciale la cinetica de extracţie a nichelului(II) cu 2'-hidroxi-5'-nonilacetofenonoximă. În prezentul studiu a fost urmărit rolul interfeţei la extracţia nichelului (II) cu (E)-2'-hidroxi-5'-nonilacetofenonoximă, specia activă a unui agent de extracţie comercial, folosind pentru acest scop un aparat cu agitare puternică. Tensiunea interfacială în sistemul heptan/apă s-a dovedit că descreşte la creşterea concentraţiei de oximă, demonstrînd o activitate interfacială a formei neutre a oximei. Viteza iniţială de extracţie a ionului de nichel (II) este proporţională liniar cu concentraţia interfacială a oximei, cu concentraţia ionilor de nichel şi invers proporţională cu concentraţia ionilor de hidrogen. Etapa determinantă de viteza este formarea unui chelat 1:1 în faza apoasă. Toate rezultatele experimentale şi interpretările făcute sînt favorabile unui mecanism de reacţie interfacială şi nu unui mecanism de reacţie în faza apoasă. Etapa primară a reacţiei de extracţie este adsorbţia unui extractant la interfaţă cînd aceasta are o mare constantă de distribuţie şi o activitate interfacială mai mare sau mai mică. Ca urmare, determinarea experimentală a concentraţiei la interfaţă a unui agent de extracţie este foarte importantă la evaluarea contribuţiei unei reacţii interfaciale la mecanismul cineticii de extracţie. De asemenea a fost demonstrată utilitatea unui aparat cu agitare puternică pentru studiul fenomenelor interfaciale.

WATARAI, H., TAKAHASHI, M. şi SHIBATA, K., Bull. Chem. Soc Jpn., **59**, nr. 11, noiem. 1986, p. 3 469—3 473.

E.B.

Reacţiile fotochimice ale unor nitroderivaţi aromatici. S-a studiat fotochimia mai multor alcooli *m*- şi *p*-nitrobenzilici în soluţii apoase. Aceşti compuşi reacţionează printr-un proces fotoredox intermediar pentru a da fragmente de grupe substituite oxidate şi reduse. Este exemplu un tip nou de reacţii fotochimice ale nitroderivaţilor aromatici care nu a fost observat în soluţii organice, prezenţa apei fiind esenţială. S-a pus în evidenţă rolul apei măsurînd randamentul cuantic al reacţiei, în funcţie de procentul molar al apei în soluţii apoase de acetonitril, metanol şi formamidă. Randamentul de reacţie scade rapid cu conţinutul de apă al amestecului. Au fost studiate efectele catalitice datorate ionilor hidroniu şi hidroxid. Reacţiile derivaţilor *para* sînt catalizate de ionii hidroxid, în timp ce ale derivaţiilor substituiţi în *meta* sînt catalizaţi de ionii hidroniu.

WAN, P. şi YATES, K., Can. J. Chem., **64**, nr. 10, oct. 1986, p. 2 076—2 086.

T.S.

Studii de ^{13}C RMN asupra sintezei pirimidinei. A fost elucidat mecanismul detaliat al reacţiilor acetilacetonei, acetoacetatului de metil şi malonatului de metil cu diverse amidine

şi uree. În multe cazuri, identificarea unui singur intermediar permite definirea căii de reacţie şi identificarea a două etape lente. Intermediarii caracterizaţi cuprind dihidroxitetrahidropirimidinele şi dihidrohidroxipiridinonele ciclice şi, de asemenea, enamidele cu catenă deschisă şi compuşii provenind din adiţia la gruparea carbonil.

KATRITZKY, A. R. şi YOUSAF, T. I., Can. J. Chem., 64, nr. 10, oct. 1986, p. 2 087—2 093.

T.S.

Reacţia la temperatura ridicată a sistemului NH_3-N_2O în unde de şoc. Scopul prezentului studiu a fost examinarea constantelor de viteză ale reacţiilor: $NH_3 + O \rightarrow NH_2 + OH$ şi $NH_3 + OH \rightarrow NH_2 + H_2O$ prin măsurarea, pe cale spectroscopică, a concentraţiilor de NH_3, N_2O şi OH în reacţia din sistemul $NH_3 - N_2O$, în unde de şoc, la temperaturi de 1700—2 300 K. Deoarece disocierea la temperatură ridicată a N_2O reprezintă reacţia de iniţiere a sistemului de reacţie, iar constantele de viteză ale acestei reacţii sînt cunoscute, a fost studiată pentru prima dată descompunerea N_2O în unde de şoc incidente. A fost efectuată simularea reacţiei, iar rezultatele obţinute au fost comparate cu cele experimentale. În continuare a fost studiată reacţia sistemului $NH_3 - N_2O$. S-a constatat că concentraţia de NH_3 scade în sistem în concordanţă cu legea vitezei de ordinul unu, concentraţia de N_2O scade de asemenea în concordanţă cu legea vitezei de ordinul unu, iar viteza de micşorare a concentraţiei în amestecul echimolecular de NH_3 şi N_2O a fost similară cu cea a descompunerii de N_2O. Formarea de OH a fost măsurată simultan cu descompunerea de NH_3 în amestecuri echimoleculare de $NH_3 - N_2O$ încălzite la şoc. Sînt indicate constantele de viteză obţinute de autori pentru cele două reacţii elementare menţionate ($k = 10^{12,49}$ exp. (−25,5 kJ/RT), respectiv $10^{12,50}$ exp. (−8,4 kJ/RT) $cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$), în comparaţie cu cele stabilite de alţi cercetători.

FUJII, N., UCHIDA, S., SATO, H., FUJIMOTO, S. şi MIYAMA, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, nr. 11, noiem. 1986, p. 3 431—3 437.

E.B.

Prepararea şi caracterizarea unui catalizator de paladiu pe suport de răşină. A fost investigat procesul de formare a unor centre active prin îndepărtarea ligandului din sistemul $[Pd(NH_3)_4]$ -răşină în formă sulfonică. Centrele active preparate pe răşină au fost caracterizate prin analiză chimică, spectroscopie fotoelectronică cu raze X şi adsorbţie de CO, NH_3 şi acetilenă. Activitatea catalitică pe aceste centre a fost testată pentru hidrogenarea etilenei. Cationul complex de tetraaminopaladiu, $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$, a fost suportat pe o răşină sulfonică în formă Na, notată AMNa (Amberlyst-15). Adsorbţia de CO, NH_3 şi C_2H_2 a fost studiată prin gravimetrie, folosind o balanţă electrică. Modificarea stărilor de oxidare a paladiului, ca urmare a tratamentului cu hidrogen, a fost studiată spectrofotometric. Activitatea catalitică la hidrogenarea etilenei a fost testată într-un sistem circulant, închis. S-a constatat că îndepărtarea amoniacului, ca ligand, creşte simţitor la tratarea cu hidrogen peste 353 K, fiind completă la 393 K, ceea ce sugerează ideea că amoniacul pus în libertate trece la grupele $-SO_3^-$ şi formează grupe $-SO_3NH_4$. Mărimea particulelor fine de paladiu metalic, preparate prin reducerea complexului de pe suportul de răşină, poate fi controlată prin modificarea concentraţiei încărcăturii şi a condiţiilor de reducere. Particule de metal pot fi formate în porii răşinii datorită unui efect de captare, atunci cînd concentraţia încărcăturii este menţinută mică. Tratamentul la temperaturi joase poate produce de asemenea centre cationice cu liganzi vacanţi prin îndepărtarea liganzilor de amoniac.

UEMATSU, T., UMINO, M., SHIMAZU, S., MIURA, M. şi HASHIMOTO, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, nr. 11, noiem. 1986, p. 3 637—3 642.

E.B.

Electrocataliza halogenurilor de (5, 10, 15, 20)-tetrafenilporfirinato)mangan (III), tratate termic, pentru reducerea catodică a oxigenului. Mulţi complecşi de metale tranziţionale cu macrocicluri, ca: porfirină, ftalocianine şi tetraazaanulene, manifestă activitate catalitică pentru reducerea catodică a oxigenului. Recent, autorii au studiat reducerea catodică a oxigenului pe halogenuri de (5, 0, 15, 20)-tetrafenilporfirinato) mangan (III), Mn III) (TPP)X, unde X=F^-, Cl^-, Br^-, I^-, netratate termic, constatînd că diferite proprietăţi ale acestor compuşi sînt influenţate de ligandul axial, datorită amestecării π între metal şi ciclul porfirinic. În prezenta lucrare s-au folosit halogenuri supuse unui tratament termic. Reacţiile care au avut loc în timpul tratamentului termic au fost elucidate din curbele de analize termodiferenţiale şi termogravimetrice. Au fost stabilite momentele magnetice şi rezistivităţile electrice ale probelor de Mn III (TPP)X tratate termic. S-a constatat că activitatea catalitică a Mn III (TPP)X tratate termic depinde semnificativ de ligandul axial. Din estimările efectuate după suprapotenţial, activitatea catalitică descreşte în ordinea de la F^- la I^-. Cea mai probabilă explicaţie pentru activitatea catalitică pare să fie în acest caz capacitatea donoare de electroni a lui X, care influenţează o interacţiune cu molecule de O_2 pe centre de mangan, printr-un schimb în populaţia de electroni d. Modul de coordinare a oxigenului la metal a fost considerat un important factor pentru cataliză în reacţia de reducere catodică a oxigenului.

IKEDA, O., KOJIMA, T. şi TAMURA, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, nr. 11, noiem. 1986, p. 3 335—3 340.

E.B.

Mecanismul acţiunii catalitice a hexarodanoplatinatului de penta(dimetilsulfoxid)vanadil în reacţia de oxidare a ciclohexenului în fază lichidă. S-a cercetat complexul hexarodanoplatinatului de vanadil cu dimetilsulfoxidul (DMSO) în reacţia de oxidare catalitică a ciclohexenului. S-a stabilit că complexul cu structura $VOPt(SCN_6) \cdot 5DMSO$ este un catalizator activ al reacţiei de oxidare la temperatură joasă (40°C), în mediu de etanol, a ciclohexenului, asigurînd menţinerea unei viteze de reacţie ridicate, la grade de conversie mari, de ordinul a 80% molare. S-a constatat apariţia fenomenului de sinergism în părţile componente ale catalizatorului. Viteza de reacţie maximă se observă la un raport V/Pt = 2.

HOLUISKAIA, S. N., KASPAROV, V. V., KOVALEV, V. V., KONOVALOVA, A. A. şi RUBAILO, V. S., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Him., nr. 1, ian. 1987, p. 44—47.

G.G.

Studiul catalizatorilor pentru sinteza alcoolilor din CO şi H_2. Activitatea catalitică a carbonilului de rodiu, $Rh_4(CO)_{12}$, pe suport de oxid de zirconiu, a fost studiată în condiţii de stare staţionară şi prin reacţie la temperatură programată. În curent de hidrogen la presiune atmosferică, oxidul de carbon adsorbit pe aceste sisteme formează selectiv metan şi apă, într-un domeniu restrîns de temperatură. Adăugarea unor aditivi (ytriu, potasiu, fosfor) influenţează interacţiunea oxidului de carbon cu centre active ale suprafeţei şi modifică esenţial activitatea şi selectivitatea catalizatorilor.

MARENGO, S., şi colab. Riv. dei Comb, 40, nr. 8—9, aug.-sept. 1986, p. 239—244.

T.S.

CHIMIE ANALITICĂ

Reacţia aminoacizilor, peptidelor şi proteinelor cu acidul trinitrobenzensulfonic: Posibilităţile utilizării analitice a interacţiunilor. Autorii au studiat posibilităţile de valorificare analitică a interacţiunii acidului trinitrobenzensulfonic şi a reactanţilor conţinînd grupe aminice libere (aminoacizi, peptide proteine-etalon şi matrice de proteine naturale), în funcţie de durata reacţiei, de temperatura ei şi de natura soluţiei tempon (bicarbonat de sodiu, fosfat monoacid disodic, tetraborat de sodiu) utilizată pentru ajustarea domeniului optim de *p*H (*p*H = 7,5—9,5). S-a dovedit că, în condiţii experimentale optime (temperatura de 25°C, în soluţie tampon de tetraborat de sodiu), toate probele model examinate sînt măsurabile cu o bună reproductibilitate. Pentru urmărirea variaţiei conţinutului de lizină reactivă în reacţiile Maillard, utilizarea acidului trinitrobenzensulfonic este indicată în primul rînd în cazul proteinelor din soia.

PERL-MOLNÁR, I., FONGSOUVANH, T. şi VITANYI, GY., Magy. Kém. Folyoirat, 92, nr. 11—12, noiem.-dec. 1986, p. 514—524.

A.W.

Utilizarea cristalohidratului fluorurii de potasiu drept o nouă fază staţionară în analiza cromatografică a soluţiilor apoase polare. A fost pusă la punct o nouă metodologie de lucru

pe baza cromatografiei de gaze, folosind drept fază staţionară cristalohidratul fluorurii de potasiu, $KF \cdot 2H_2O$. Metoda s-a aplicat în analiza soluţiilor apoase polare, utilizînd drept fază mobilă un gaz inert, saturat cu vapori de apă. S-a stabilit că utilizarea drept fază fixă a $KF \cdot 2H_2O$ asigură o bună separare cromatografică a substanţelor polare din amestecuri. Se descrie metoda de lucru.

POLANUER, B. M., GOLOVNEA, R. V., JURAVLEVA, I. L. şi GORDEEV, V. K., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Him., nr. 2, febr. 1987, p. 348—352.

G.G.

Separarea prin HPLC a cis- şi trans-filochinonei. Filochinona (vitamina K_1) apare în formele izomere *cis* şi *trans*, dintre care numai izomerul *trans* este activ biologic. De aceea, prezintă interes separarea acestor doi izomeri şi determinarea raportului dintre ei. Articolul tratează optimizarea separării celor două forme izomere ale filochinonei cu ajutorul cromatografiei de lichide de înaltă preformanţă (HPLC). Utilizarea cromatografiei de adsorbţie pentru separarea izomerilor menţionaţi pare să fie necesară, deoarece sistemele cu fază inversă testate nu au dat rezultate. S-au studiat dizolvarea, separarea picurilor, timpul de retenţie şi înălţimea picului în funcţie de cantitatea de substanţă injectată. Condiţiile optime găsite au fost: fază mobilă, ciclohexan: diclormetan 82,2:17,8, cu o coloană de LiChrosorb Si 60 ($d_p = 5$ μm) cu 250×4,6 mm $\varnothing_{int}$, cînd $R_s \geqslant 1{,}5$, $P_i = 1$, $1 \leqslant K \leqslant 5$ şi CRF = 0. (R_s — rezoluţie; P_i — separare de picuri; K — factor de capacitate; CRF — funcţie de răspuns cromatografic; d_p — diametrul particulelor). Ca o aplicare a metodei, cei doi izomeri ai filochinonei au fost determinaţi într-o emulsie de grăsime pentru uz intravenos (Vitalipid). Emulsiile conţineau şi vitamine liposolubile, ca A, D_2 şi E.

DAHL, G., Fett Wiss. Tech.-Fat Sc. Techn., **89**, nr. 2, febr. 1987, p. 60—66.

A.W.

Determinarea cantitativă a oligozaharidelor în produsele de soia degresaţe, prin cromatografie de lichide de mare viteză. Se descrie o metodă de cromatografie de lichide de înaltă viteză (HSLC) pentru determinarea oligozaharidelor în produsele de soia, în domeniul nanogramelor. Metoda de extracţie cunocută a fost modificată prin introducerea a două trepte de centrifugare, cît şi a unei deprotonări prin congelare, respectiv precipitare cu acetonitril. Această metodă modificată extrage cantitativ toate zaharurile din făina de soia, în timp ce substanţele organice însoţitoare nedorite nu sînt extrase. Metoda HSCL este superioară metodelor existente prin durata totală a analizei, precizie, sensibilitate şi este aplicabilă în mod special la acele probe care au un conţinut redus de oligozaharide şi un conţinut ridicat de substanţe ce interferă.

SHUKLA, V. K. S., Fett. Wiss. Tech.-Fat Sc. Techn., 89, nr. 2, febr. 1987, p. 75—79.

A.W.

CHIMIE ANORGANICĂ

Obţinerea titanatului de plumb şi a soluţiilor solide pe baza acestuia din topituri de clorură de sodiu şi clorură de potasiu. În vederea găsirii unei tehnologii mai simple şi mai economice de producere a $PbTiO_3$, a fost pusă la punct sinteza acestuia, precum şi a soluţiilor solide mixte de titanat şi zirconat de bariu, prin introducerea materiilor prime oxidice iniţiale într-o topitură NaCl-KCl. Noul procedeu permite scăderea temperaturii de reacţie cu circa 200°C faţă de procedeul uzual, concomitent cu scurtarea duratei procesului pînă la 0,5—1 ore. S-a cercetat cinetica procesului de reacţie şi s-au determinat caracteristicile piezoelectrice ale produselor rezultate.

LOPATIN, S. S., LUPEIKO, T. G., IVLEVA, T. I. MEDVEDEV, B. S., PROTASENEA, T. S. şi LOBAS, L. M., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, 23, nr. 1, ian. 1987, p. 117—132.

G.G.

Interacţiunea între dioxizii de hafniu şi de zirconiu. Studiul sistemului HfO_2—ZrO_2 prezintă atît interes teoretic cît şi practic, dată fiind utilizarea din ce în ce mai mare a materialelor superrefractare pe baza acestor oxizi. S-au cercetat echilibrele de fază în sistemul HfO_2—ZrO_2 în intervalul temperaturilor cuprinse între 1100 şi 2800°C şi s-a construit diagrama de echilibru corespunzătoare. Pentru sistemul cercetat este caracteristică formarea unor soluţii solide pe baza modificărilor monoclinice, tetragonale şi cubice ale componentelor iniţiale. Temperaturile la care au loc transformările fazice cresc pe măsură ce se măreşte concentraţia HfO_2 în sistem.

SEVCENKO A. V., LOPATO, L. M. TKACENKO, V. D. şi RUBAN, A. K., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, 23, nr. 2, febr. 1987, p. 259—263.

G.G.

Volatilizarea clorurii de calciu hidratate în cuptor de grafit, I. O nouă versiune a combinaţiei cuptor-flacără. Vaporii formaţi în tubul de grafit încălzit electrotermic (cuptor de grafit de tip Perkin Elmer HGA—400) au fost evacuaţi prin orificiul de injectare a soluţiei de probă, iar aerosolul rezultat prin răcire a fost aspirat prin intermediul unui injector de gaz în camera de amestecare a gazelor combustibile şi oxidante. Piesele originale, confecţionate din grafit ale cuptorului au fost acoperite cu o cameră de sticlă de construcţie specială, în care s-a introdus argon suplimentar pentru compensarea celui aspirat. În felul acesta, în cuptor au fost realizate condiţii de volatilizare identice celor din cazul măsurătorilor convenţionale („fără flacără") de absorbţie atomică. Utilizînd detecţia de absorbţie atomică cu flacără (sursă combinată) s-au urmărit evoluţia vaporilor de clorură de calciu şi volatilizarea oxidului de calciu format prin hidroliza parţială a sării, în funcţie de temperatură. Gradul de hidroliză a scăzut vertiginos cu creşterea masei de clorură de calciu adăugată sub formă de soluţie (HCl 0,1 M), precum şi cu mărirea vitezei de încălzire. Pe baza experienţelor relatate se poate trage concluzia că hidroliza clorurii de calciu are loc în mod predominant printr-o reacţie în fază eterogenă, cu vaporii de apă desorbiţi de pe pereţii de grafit, la temperaturi ridicate.

KÁNTOR, T. şi BEZUR, L., Magy. Kém. Folyoirat, 92, nr. 11—12, noiem.-dec. 1986, p. 502—507.

A.W.

Extracţia niobiului şi tantalului cu ajutorul acidului di-2-etilhexilfosforic din soluţii sulfurice. S-a cercetat extracţia Nb^{5+} şi Ta^{5+} cu ajutorul acidului di-2-etilhexilfosforic (D2EHP) din soluţii sulfurice, variind concentraţia H_2SO_4 în soluţia iniţială între 2 şi 4 mol/l. Ambele metale se extrag din soluţie sub formă de complex, cu formula generală $Nb(Ta)OA_3$, în care A = anionul D2EHP. Complecşii extraşi nu conţin grupe sulfat şi prezintă tendinţă de polimerizare în fază organică. S-a cercetat structura complecşilor de extracţie obţinuţi.

KASIKOVA, N. I., NIKOLAEV, A. I. şi MAIOROV, V. G., J. Neorg. Him., 32, nr. 1, ian. 1987, p. 137—140.

G.G.

Compuşii complecşi ai acetatului de nichel cu hidrazina. Au fost sintetizaţi următorii compuşi ai nichelului cu hidrazina: $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 2N_2H_4 \cdot 2H_2O$ (I); $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4N_2H_4$ (II) $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 2N_2H_4$ (III). Dintre aceştia, compuşii (II) şi (III) au fost obţinuţi pentru întiia oară. S-au determinat caracteristicile fizico-chimice ale compuşilor sintetizaţi. Studiul stabilităţii termice a compusului (I) a arătat că produsul final al descompunerii termice îl constituie nichelul metalic, cu un mic conţinut de oxid de nichel. S-a determinat că metalul legat în cei trei complecşi arătaţi prezintă o coordinare octaedrică.

PROZOROVSKAIA, Z. N. şi CERNOVA, E., J. Neorg. Him., 32, nr. 1, ian. 1987, p. 99—103.

G.G.

SUBSTANŢE PURE

Influenţa suportului asupra stabilităţii termice a peliculelor subţiri cu conţinut de seleniu. S-a stabilit experimental că stabilitatea termică a peliculelor de seleniu şi seleniu-telur prezintă variaţii importante şi este dependentă de natura suportului. Stabilitatea maximă la temperaturi pînă la 130°C o au peliculele de seleniu depuse pe platină şi peliculele de seleniu-

telur depuse pe trioxid de indiu. În peliculele mai subțiri de 0,1 microni, descompunerea termică este însoțită de coalescență, iar în peliculele mai groase de 0,1 microni, are loc o transformare fazică din stare amorfă în cea cristalină.

VOLODINA A. P., ZELEINNA, L. I., TURKINA, E. I., POSTNIKOV, A. A. și SUBBOTIN, S. S., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **23**, nr. 2, febr. 1987, p. 210—213.

G.G.

Alierea Cu_2–x Se cu indiu. S-au preparat aliaje ternare în sistemul Cu-Se-In, prin introducerea în sistemul Cu_2–x Se a unor cantități de 0,7; 1,0; 1,5; 2,0 și 3,2% at. In. Sinteza s-a efectuat la temperatura de 1500 K, timp de 3 ore, în fiole de cuarț vidate. S-a stabilit că indiul are o acțiune de donor asupra aliajului *p*-Cu_2–x Se și că tipul de conductibilitate pozitivă se menține în întreaga gamă a aliajelor cercetate. Alierea aliajelor din sistemul Cu — Se cu indiu nu influențează caracteristicile termodinamice ale aliajelor la trecerea acestora în stare superioară.

ABRIKOSOV, N. H., BANKINA, V. F. și KORJUEV, M. A., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **23**, nr. 1, ian. 1987, p. 28—32.

G.G.

CHIMIE ORGANICĂ

Hidrogenarea fenantrenului. Fenantrenul a fost hidrogenat în prezența catalizatorului de Ni la diferite temperaturi, presiuni și durate de staționare, într-o autoclavă cu agitare. S-a stabilit ordinea transformărilor în intermediarii parțial hidrogenați: dihidro-, tetrahidro-,octohidro-(simetric și asimetric) și dodecahidrofenantren. Comportarea ca donori de hidrogen a derivaților fenantrenului parțial hidrogenați a fost studiată la temperaturi de 467—483°C. Este propus mecanismul desfășurării reacției de hidrogenare a fenantrenului și al transportului hidrogenului.

NUZZI, M., Riv. dei Comb., **40**, nr. 8—9, aug.-sept. 1986, p. 119—138.

T.S.

Reacția mercaptanilor cu baze Schiff și oxid de carbon catalizată cu carbonil de cobalt. Tiofenolii și *p*-metilbenzilmercaptanii reacționează cu baze Schiff și oxid de carbon în benzen, în prezența carbonilului de cobalt pentru a da amide ca produși majoritare. Aceste amide se formează prin ruperea dublei legături carbon — azot a iminei. Reacția poate fi aplicată la diferite baze Schiff (alifatice, aromatice, benzilice). În mod obișnuit se obțin tioesteri și olefine cu produse secundare.

AMTEBI, S. și ABPER, M., Can. J. Chem., **64**, nr. 10, oct. 1986, p. 2 010—2 012.

T.S.

Ciclodimerizarea 3,3-dimetilciclopropenei în prezența catalizatorilor de nichel de tipul Ziegler-Natta. Pentru întîia oară s-a cercetat acțiunea catalizatorilor de nichel de tipul Ziegler-Natta în combinație cu compuși organoaluminici în reacția de ciclodimerizare a 3,3-dimetilciclopropenei și s-a studiat rolul componentelor individuale ale sistemului catalitic în reacția de mai sus. S-a stabilit că prezența complecșilor de aluminiu activează acțiunea complecșilor de nichel. Atunci cînd se depășește o anumită valoare limită a concentrației (în condițiile experimentate — de peste 0,005 at.g Al/l), compușii organoaluminici catalizează în mod independent reacția. În cazul folosirii catalizatorilor complecși de Ni-Al, natura solventului are un rol decisiv în desfășurarea reacției: astfel, folosind drept solvent eterul etilic, are loc o ciclodimerizare selectivă avansată (pînă la 93—95%), pe cînd în cazul benzenului, are loc o polimerizare rapidă, cu deschiderea ciclului.

BRAGHIN, O. V., VOLCIKOV, N. V., ZOTOVA, S. V. și NESMEIANOVA, O. A., Izv. Akad. Nauk, Ser. Him., nr. 1, ian. 1987, p. 160—165.

G.G.

Prepararea și transformările unor noi derivați epoxidici de alcaloizi cu schelet de morfină. Urmărind prepararea unor compuși multisubstituiți în inelul C al alcaloizilor/morfinici cu schelet de morfină, autorii au utilizat noi compuși inițiali (6-demetoxitebaină, 6-clor(brom)-6-demetoxitebaină, 7-clor (brom)-6-demetoxitebaină.N-demetil-N-ciclopropilcarbonil-6-demetoxitebaină) pentru prepararea unor noi compuși-8 α, 14 β,-epoxidici și au studiat unele reacții de transformare (cu acid acetic 70%, respectiv cu azidă de sodiu în dioxan apos) ale epoxizilor. Azido-derivații rezultați au fost reduși la amine. În cursul cercetărilor cu fost obținuți mai mulți compuși noi, conținînd în inelul C doi, respectiv trei substituenți diferiți (hidroxil, azido(amino), halogen (clor, brom).

GULYAS, GY., BERÉNYI, S. și MAKLEIT, S., Magy. Kém. Folyóirat, **92**, nr. 11—12, noiem.-dec. 1986, p. 508—513.

A.W.

Compuși colanici: derivați amido și amino și activitatea lor antibacteriană. Prin tratarea 3,12-dioxo-5 β-colan-24-amidei cu acetat de amoniu sau metil-etil-benzil- și dimetilamină și cianborohidrură, în metanol uscat, la *p*H = 7 și temperatura camerei, purificare prin cromatografie cu solvenți de eluție potriviți, se obține, cu bune randamente, derivați 3β-amino și 3β N-alchil-amino ai 12-oxo-5 β-colan-24-amidei (compuși 1—5). (Derivații 3β-amino și 3 β-N-alchilamino ai 12-hidroxii 5β-colan-24-aminei (compuși 6—10) s-au obținut prin reducere cu hidrură de litiu și aluminiu în tetrahidrofuran anhidru a compușilor 1—5. Tratarea compușilor 1—10, în metanol, cu clorură de hidrogen (gaz) conduce la clorhidrații și diclorhidrații corespunzători, forme potrivite pentru testările biologice. Rezultatele obținute indică faptul că funcția bazică în poziția 3 a structurii steroidice dă derivați (în special compușii 6—10) care prezintă activitate antibacteriană față de bacteriile Gram pozitiv, mai mare decît toți derivații acidului biliar cu o singură funcție bazică.

BELLINI, A., QUGLIO, M. P., GUARNERI, M. și CAVAZZINI, G., Boll. Chim. Farm., **125**, nr. 9, sept. 1986, p. 362—365.

M.M.

Acțiunea cianurii de potasiu asupra S-(+)-γ-*p*-toluensulfoniloximetilen-γ-butirolactonei. Reacția S-(+)-*p*-toluensulfoniloximetil-γ-butirolactonei cu cianură de potasiu în soluție metanolică, permite, prin intermediarul S(-)-metil-4,5-epoxipentanoat și adiție nucleofilă, obținerea esterului acidului 5-cian-4-pentenoic. Pornindu-se de la lactona alcool chirală S-(+)-4-hidroximetilen-4-butanolida, se obține cianolactona chirală. Efectul de substituție a grupării cian este însoțit de un proces de eliminare și de transesterificare cu solvent, cu cantitate stoichiometrică de cianură de potasiu. Cu cianură de potasiu, în exces, reacția se dezvoltă succesiv, obținîndu-se un epoxiester intermediar; prin grefarea nucleofilă a segmentului grupării cian se ajunge la intermediarul β-cianhidrina, prin efectul aceluiași component nucleofil, din mediul de reacție, se obține prin formare terminală eficientă un cianoester nesaturat conjugat (5-cian-4-pentanoat de metil). Deci, în principal, are loc: reacția *p*-tosiloximetilenlactonei cu cianură de potasiu în metanol și reacția *p*-tosiloximetilenlactonei cu cianură de potasiu în exces.

PIRILLO, D., LEGGERI, P., VERENELLI, G., MALAMIDIS, A. și TRAVERSO, G., Boll. Chim. Farm., **129**, sept. 1986, p. 355—356.

M.M.

Metode de depolimerizare a heparinei: oligoheteropolizaharide ca agenți antitrombotici. Heparina este un sulfat de glicozaminoglican (GAG) aparținînd grupelor de heteropolizaharide, de obicei liniare, formate prin repetare de porțiuni de dizaharide, în care unul din componente este hexozamina. Diferiții GAG sînt caracterizați prin hexozamină (glucozamină sau galactozamină) în prezența sau absența de grupări sulfat prin poziția grupărilor lor hidroxi și amino, prin configurația lor anomerică și poziția legăturilor glicozidice, prin al doilea constituent în porțiunea dizaharidică, uzual un reziduu uronat, dar uneori și o hexoză. Structural, heparina este cel mai complex GAG, fiind de fapt o familie de macromolecule sulfatate cu structură similară, dar nu identică, care conțin cantități variabile de α-D-glucuronat, β-L-iduronat și 2-0-sulfat de α-L-L-iduronil. Porțiunea de hexozamină este reprezentată prin sulfat de D-glucozamină, cu grupări adiționale de O-sulfat (esteri sulfați) în poziția 6 și uneori și în

poziţia 3. De asemenea se găseşte N-acetil D-glucozamina în cantităţi mici. Avînd în vedere că O-sulfat legat la grupările hidroxi secundare în poziţia ecuatorială este mai labil decît în cazul poziţiilor axiale şi că grupările hidroxi sînt rezistente la hidroliză şi grupările sulfoamino sînt mai sensibile, resulfatarea grupărilor amino libere poate fi obţinută prin tratarea cu piridină sau cu sulfotrioxizi de trialchilamină, în exces, în soluţie slab alcalină. Reacţia poate fi obţinută, de asemenea, prin tratarea cu acid clorsulfonic şi amine terţiare, în exces. În cursul acestor reacţii, heparina poate fi marcată ^{35}S. Depolimerizarea deaminativă cu acid azotos este o metodă utilizată în mare măsură. Prin deaminarea reziduului de hexozamină, avînd o grupare amino în poziţia ecuatorială, legătura glicozamidinică se scindează şi se obţin 2,5-anhidrohexozele terminale: La $pH = 4$ şi tempreatura camerei, deaminarea acţionează numai asupra grupărilor amino libere (în general amine alifatice care nu pot fi diazotate), în timp ce la $pH = 1,5$ reacţionează numai gruparea sulfoamino, cu scindarea legăturii adiacente. Deaminarea grupării sulfoamino constituie o singură etapă de reacţie. Asupra grupărilor amino, deaminarea are loc prin formarea unor săruri de diazoniu instabile, pierdere de azot, contracţia ciclului şi scindarea legăturii glicozidice.

FUSSI, F. şi CEPPI, G., Boll. Chim. Farm., **125**, nr. 9. sept. 1986, p. 339—345.

M.M.

INGINERIE CHIMICĂ

Diagrame entalpie—umiditate obţinute pe calculator: Diagramele entalpie—umiditate pentru un amestec gaz-vapori reprezintă un instrument rapid şi uşor, utilizat pentru calcule în procesele de uscare, recuperare a solvenţilor etc. Acestea trebuie construite pentru fiecare sistem nou luat în consideraţie. Lucrarea prezintă principiile teoretice ale obţinerii computerizate a diagramelor entalpie—umiditate. Sînt date exemple de diagrame pentru sistemele azot—benzen, azot—*n*-heptan, azot-ciclohexan.

PAKOWSKI, Z., Hung. J. Ind. Chem., **14**, nr. 2, 1986, p. 225—236.

T.S.

Transfer de masă prin suprafeţe sferice însoţit de reacţie chimică. Se fac investigaţii asupra transferului de masă însoţit de reacţie chimică, printr-o suprafaţă sferică. Se presupune existenţa unui strat limită sferic, concentric, stagnant în jurul particulelor mici. Pe baza acestei ipoteze sînt date vitezele de transfer de masă pentru trei cazuri, şi anume; pentru o reacţie ireversibilă de ordinul unu o reacţie reversibilă de ordinul unu şi o reacţie reversibilă de ordinul doi. De asemenea este dată masa transferată nereacţionată de-a lungul stratului marginal din volumul fazei continue (la $r = R + \delta$). Aceasta permite studiul transferului de masă însoţit de reacţia chimică al oricărui regim de viteză de reacţie finit. Se constată că nu este necesară stabilirea echilibrului chimic între componentele care reacţionează în stratul marginal. Este demonstrată influenţa atît a constantei de viteză a reacţiei cît, şi a dimensiunilor particulelor asupra vitezei transferului de masă.

NAGY, E., BLICKLE, T. şi UJHIDY, A., Hung. J. Ind. Chem., **14**, nr. 2, 1986, p. 163—180.

T.S.

Identificarea parametrilor unui model de dispersie axială pe o coloană cu umplutură. Se discută identificarea parametrilor unui model de dispersie axială, aplicat la o coloană cu umplutură, prin metoda frecvenţei. Sînt comparate rezultatele obţinute pe un sistem infinit şi cu condiţiile limită ale lui Danckwerts. Cele două modele sînt atît de apropiate în domeniul 6,02—40,1 s al duratelor de staţionare şi 0,38—0,73 al numerelor Peclet, încît nu pot reflecta adecvat diferenţele constatate la datele obţinute prin măsurători în interiorul stratului şi cele extrapolate la întreaga coloană (chiar ţinînd seama de efectele finale). Astfel, soluţia simplă de a efectua măsurători în interiorul stratului şi de a extrapola nu poate fi folosită.

LAKATOS, B., VARGA, E. şi BLICKLE, T., Hung. J. Ind. Chem., **14**, nr. 1, 1986, p. 19—27.

T.S.

Determinarea computerizată a condiţiilor de funcţionare a unor conexiuni de pompe — element constructiv pentru un sistem CAD în construcţia de instalaţii chimice. În articol sînt prezentate metode pentru determinarea analitică, la locul de muncă, a conexiunilor cu pompe, conducte, armaturi şi alte dispozitive, care sînt elemente fundamentale pentru un sistem CAD (Computer aided design) pentru proiectarea unei instalaţii chimice. Metodica propusă reprezintă o completare la metodele clasice de rezolvare grafică. Aplicabilitatea ei este demonstrată pe exemplul unor montaje de pompe în paralel. Pentru calculele analitice necesare a fost dezvoltat un program FORTRAN, care a fost testat pe computerul de birou BC 5110. Acest program permite cercetarea oricărei alte conexiuni şi poate fi trecut cu uşurinţă şi la alte calculatoare. Rezultatele şi experienţele de pînă acum obţinute la diverse aplicaţii au arătat că metodica propusă scurtează drastic durata de prelucrare şi sprijină efectiv găsirea unei soluţii hotărîtoare prin posibilitatea calculării variantelor.

RUPPMANN, ST. şi MALINGRIAUX, R., Chem. Tech. (Leipzig), **39**, nr. 1, ian. 1987, p. 4—7.

E.B.

Obţinerea unor pulberi sărace în praf prin uscare prin pulverizare — Experienţe cu noi tehnici. Cerinţele de calitate adresate produselor uscate prin pulverizare au crescut vertiginos în ultimii ani. Astăzi, asemenea produse trebuie să prezinte: o umiditate reziduală redusă, la o calitate optimă a produsului, o bună dispersabilitate, o bună curgere liberă, un redus conţinut de praf, o granulaţie definită, o greutate volumetrică definită. Ca urmare, vechile uscătoare cu pulverizare sînt depăşite. În articol se dă o privire de ansamblu asupra diferitelor uscătoare prin pulverizare şi sistemelor de pulverizare şi se arată experienţele dobîndite la obţinerea unor pulberi sărace în praf prin uscare prin pulverizare. Premize optime pentru obţinerea unor pulberi sărace în praf prin uscare prin pulverizare le prezintă uscătorul prin pulverizare cu pat fluidizat integrat. Deoarece la acest uscător, condiţiile de funcţionare pot fi mult variate, este posibilă obţinerea într-un singur aparat a unor pulberi fine, neaglomerate, cît şi sărace în praf. În plus, sistemul lucrează cu economie de energie şi protecţie de material.

HERBENER, R., Chem.-Ing.Tech., **59**, nr. 2, febr. 1987, p. 112—117.

E.B.

Uscarea materialelor termolabile dispersate în aparate cu strat pulsat. S-au făcut studii experimentale asupra deplasării fazei solide într-un aparat cu strat pulsat. Sînt discutate rezultatele privind transferul termic între strat şi suprafaţa de transfer termic şi, de asemenea, asupra circulaţiei gazului. Sînt prezentate date privind cinetica uscării materialelor dispersate termolabile. Lucrarea conţine şi informaţii asupra uscătoarelor cu strat pulsat utilizate pentru uscarea unor astfel de materiale.

BORODULYA, V. A., EFREMTSEV, V. şi TSEDIK, V. A., Hung. J. Ind. Chem., **14**, nr. 2, 1986, p. 137—145.

T.S.

Extracţia cu fluide în condiţii supercritice. Sînt prezentate criteriile care au dus la realizarea unei instalaţii pilot pentru extracţia cu CO_2, în condiţii supercritice, din amestecuri de solide şi lichide. Instalaţia are un regim de funcţionare de tip semicontinuu, cu recircularea CO_2, şi poate fi operată la presiuni de 50 MPa şi temperatură de extracţie pînă la 400 K. Se dau unele rezultate experimentale preliminarii privind extracţia etanolului din soluţii apoase.

BARTOLOMEO, G. şi colab., Riv dei Comb., 40 nr. 7, iul. 1986, p. 185—196.

T.S.

Avantajele fluxurilor paralele la rectificare, absorbţie şi extracţie. La proiectarea talerelor pentru rectificare, absorbţie şi extracţie se porneşte de la premiza că lichidul are o miscibilitate bună, adică concentraţia lui este uniformă pe întregul taler. Aceasta nu este însă cazul în realitate, deoarece, funcţie de conducerea lichidului, datorită diferenţelor de concentraţie, se manifestă influenţe pozitive şi negative. Influenţe negative apar atunci cînd fluxul de vapori este încrucişat alternativ întîi de la stînga şi apoi de la dreapta, sau cînd are loc o rea-

mestecare pe partea vaporilor. Influenţe pozitive apar cînd fluxul de vapori curge prin lichidul condus paralel, sau cînd reamestecarea este slăbită de către pereţi despărţitori. În articol se arată cum se poate îmbunătăţi efectul de separare la procesele în contracurent prin împărţirea unei faze în mai multe fluxuri paralele. Prin aceasta se micşorează numărul de talere, pierderea de presiune, greutatea aparaturii şi cheltuielile de energie. Principiul poate fi aplicat şi la alte procese în contracurent.

HEUCKE, CH., Chem.-Ing.-Tech., 59, nr. 2, febr. 1987, p. 107—111.

E.B.

Simularea şi optimizarea rectificării unor amestecuri multicomponente. Deşi rectificarea este unul din procedeele industriale cele mai aplicate şi cercetate pentru separarea unor amestecuri de lichide, proiectarea unor coloane de rectificare pentru descoperirea de amestecuri multicomponente nu este încă perfect satisfăcătoare în toate domeniile de aplicare. Calcularea comportării staţionare şi dinamice a coloanelor de rectificare se realizează printre altele prin simularea cu ajutorul unui model matematic pentru a realiza cît mai exact redarea profilelor de concentraţii şi de masă în coloană. În articol se arată dezvoltarea dobîndită de diferite metode de simulare pentru calcularea rectificării unor amestecuri multicomponente. Aceste metode se pot împărţi în două grupe: 1) metode „integrale", care permit simularea rectificării amestecurilor multicomponente pe baza conceptului „talerului teoretic"; 2) metode „diferenţiale", care ţin seamă de cinetica schimbului de masă. Deşi includerea cineticii schimbului de masă în modelele de simulare necesită un apreciabil consum suplimentar de calcule, s-a dovedit că acest consum conduce la o îmbunătăţită prevedere şi deci este justificat în practica proiectării. În special desfăşurarea neaşteptată a profilelor de concentraţii poate fi explicată numai cu asemenea modele. Modelele matematice pot fi aplicate şi pentru optimizarea de coloane sau sisteme de coloane de rectificare. Ca mărimi sînt necesare: costurile (de investiţii, de funcţionare, de producţie), paracosturile (stabilitate, flexibilitate, reglare), alte costuri (protecţia mediului înconjurător, securitate). Ca variabile folosesc: variabilele de funcţionare (presiunea în coloană, raportul de recirculare, compoziţia produsului), variabilele de structură (tipul umpluturii sau al talerului, construcţia coloanei cuplarea colanei cu alte coloane sau aparate). Problema optimizării poate fi rezolvată cu metodele optimizării scalare (un criteriu) sau a optimizării vectoriale (mai multe criterii).

GÖRAK, A., KRASLAWSKI, A. şi VOGELPOHL, A., Chem.-Ing.-Tech., 59, nr. 2, febr. 1987, p. 96—101.

E.B.

Determinarea experimentală a interacţiunilor multicomponenţilor în distilarea sistemului metanol—etanol—apă. A fost verificată experimentul posibilitatea aplicării teoriei linearizării transferului de masă al multicomponenţilor la distilarea unui sistem ternar metanol—etanol—apă pe o coloană cu pereţii udaţi, la reflux total. Rezultatele experimentale privind cinetica transferului de masă la sistemele binare metanol—apă, etanol—apă şi metanol—etanol, în condiţii hidrodinamice şi geometrice similare, au stat la baza aplicării modelului pentru multicomponenţi. Metoda utilizată la evaluarea cantitativă a fenomenului de interacţiune între multicomponenţi a fost verificată pe sistemul metanol—etanol—apă şi cu rezultate experimentale obţinute de alţi autori.

TASEV, Z., KUTZAROV, R. şi RALEV, N., Hung. J. Ind. Chem., 14, nr. 2, 1986, p. 125—135.

T.S.

Dizolvarea chimică cu degajare de gaze în aparate cu agitator. În industria chimică se întîlnesc numeroase cazuri cînd reacţiile bazate pe dizolvarea prin agitare sînt însoţite de degajări de gaze. Cercetarea procesului de dizolvare a carbonatului de calciu în soluţii de acid azotic, în diferite tipuri de aparate cu agitator, a permis să se deducă o serie de legităţi privind cazul reacţiilor de dizolvare în prezenţa bulelor de gaz. S-a stabilit că la concentraţii mici ale acidului, rolul fundamental în procesul de transport de masă îi are structura curenţilor de lichid formaţi prin agitare. Cele mai eficiente aparate pentru acest caz sînt agitatoarele cu pulsaţii. În cazul concentraţiilor mari de acid, cantitatea mare de gaze, degajate pe suprafaţa particulelor solide, poate avea un efect de ecranare, care implică o suplimentare a energiei necesare pentru agitare.

GUMNIŢKI, I. M., KRIVOŞEEV, V. I. şi OREL, S. M., J. Pricl. Him., 60, nr. 2, febr. 1987, p. 302—305.

G.G.

Descrierea matematică a solubilităţii o-fenilendiaminei în soluţii apoase, — clorură de amoniu amoniacală. Lucrarea descrie matematic solubilitatea o-fenilendiaminei (OPDA) în soluţii apoase, — clorură de amoniu amoniacală. Sînt utilizate diferite tipuri de estimări pentru a obţine un algoritm matematic; precizia acestora este îmbunătăţită utilizînd date măsurate. S-a aplicat metoda UNIFAC pentru a calcula coeficienţii de activitate. Pentru a da estimări mult mai precise, s-au determinat noi parametrii de interacţiune UNIFAC privind legătura între grupările amină ale OPDA şi apă. S-au obţinut date asupra solubilităţii OPDA cu o eroare medie $\Delta h = 4\%$ la soluţii apoase, — clorură de amoniu amoniacală, pentru diferite valori de temperatură şi concentraţii în clorură de amoniu şi amoniac.

HAMERLI, P., TROCSANYI, Z. şi VARGA, ZS., Hung. J. Ind. Chem. 14, nr. 2, 1986, p. 147—161.

T.S.

Cercetarea cu ajutorul computerului a hidraulicii în coloane. La VEE „Otto Grotewohl" a fost dezvoltat un program de computer pentru verificarea hidraulicii pe coloane de distilare. Programul scris în PL/1 lucrează pe calculatorul ES 1040 şi reprezintă o dezvoltare a unui program mai vechi R 300. El este adecvat atît pentru verificarea celor mai importante tipuri de talere (cu clopote, perforate, cu ventile) cît şi pentru umpluturile uzuale (inele Raschig şi Pall, corpuri Berl şi Intalox). În timp ce pentru coloanele cu talere, părţi esenţiale din program au fost preluate din programul R 300, partea de program pentru coloane cu umplutură este nouă. Programul EV01 „hidraulica coloanelor" se împarte în patru subprograme: pentru verificarea umpluturilor, a talerelor cu clopote, a talerelor perforate şi a talerelor cu ventile. Calculări comparative cu alte programe au arătat că la coloanele cu talere există o bună concordanţă între rezultatele obţinute şi că situaţiile hidraulice existente sînt bine redate. La coloanele cu umplutură, subprogramul este diferenţiat funcţie de tipul şi materialul umpluturii. Determinările diametrelor coloanelor cu umplutură folosind modelele de calculare date de Kafarow şi Schumacher au arătat o bună concordanţă.

REIFFARTH, ST., Chem. Tech. (Leipzig), 39, nr. 1, ian. 1987, p. 8—13.

E.B.

Cu privire la tehnica de reacţie a unor procese electrochimice. XII. Electroliza clorurilor alcaline după procedeul cu mercur. Sînt prezentate variante de modele pentru celule electrolitice industriale prevăzute cu anozi avînd dimensiuni stabile, folosite la procedeul cu mercur. Complexitatea modelului a fost mărită treptat. Rezolvarea sistemelor de relaţii de bilanţuri a fost efectuată cu ajutorul unor parametri stabiliţi experimental sau calculaţi cu date indicate în literatură. În condiţii izoterme de reacţie, modelul unui reactor cu reamestecare axială a ambelor faze lichide s-a dovedit foarte convenabil, permiţînd calcularea desfăşurării concentraţiei, tensiunii în celulă şi densităţii de curent, în dependenţă de lungimea celulei. Modelele de reactor izoterm pot fi trecute la reactoare tehnice numai în cazul unei reamestecări mari, respectiv la modificări minore de temperatură. Ele sînt adecvate pentru investigarea separată a influenţei diferiţilor parametri ai procesului, dar nu permit o descriere cuprinzătoare a reactorului. Pentru a găsi posibilităţi de raţionalizare a celulelor cu mercur, a fost propus un model neizoterm cu cascade pentru electrolizorul tehnic. Modelul neizoterm propus este indicat să verifice prin calcul o multitudine de situaţii de funcţionare în condiţii tehnice. Astfel, pentru fiecare distanţă între electrozi şi pentru fiecare debit se pot calcula parametrii de intrare, aşa încît consumul specific de energie electrică să fie optim. De asemenea pot fi evaluate efectele unei măriri de capacitate sau a unei deplasări a anozilor.

BERGMANN, H., HERTWIG, K. şi ROUSAR, I., Chem. Tech. (Leipzig), 39, nr. 2, febr. 1987, p. 51—54.

E.B.

Cu privire la modelarea matematică şi optimizarea unei celule pentru electroliza clorurilor alcaline după procedeul cu diafragmă. Deoarece eficienţa electrolizei clorurilor alcaline după procedeul cu diafragmă este determinată în esenţă de proprietăţile diafragmei, modelarea proceselor de transport prin diafragmă este o premiză pentru o simulare şi o dirijare optimă a procesului de electroliză, Pentru descrierea transportului de masă prin diafragmă folosesc relaţiile Nernst-Planck (relaţii de flux) pentru ionii participanţi la electroliză. La acestea se adaugă bilanţurile de materiale în spaţiul anodic şi spaţiul catodic drept condiţii limită. Prin rezolvarea numerică pot fi calculate şi optimizate apoi cele mai importante caracteristici de performanţă cum sînt: concentraţia leşiei, randamentul de curent şi consumul specific de energie. Este cercetată dependenţa acestor caracteristici de performanţă de parametrii tehnici. Se discută aplicabilitatea modelului matematic ca model de ghidare pentru procesul de electroliză.

SCHLEIFF, M. şi MATSCHINER, H., Chem. Tech. (Leipzig), 39, nr. 1, ian. 1987, p. 19—22.

E.B.

Metode experimentale şi de calcul pentru investigarea ingineriei de reacţie a unor procese de cataliză eterogenă (cu gaze). IX. Principiul modular al reactoarelor de laborator lipsite de gradient — Sferă, variante de construcţie şi modul de funcţionare. În primele opt părţi ale unei serii de articole, pornind de la caracterizarea scopului unor experimentări de inginerie de reacţie, la diferite scări de experimentare, au fost tratate în mod special reactoarele de laborator lipsite de gradient. În prezenta parte a seriei sînt discutaţi scopul sistemului modular, cît şi configuraţia tehnică şi modul de funcţionare a variantelor constructive, în lumina posibilităţilor de aplicare în ingineria de reacţie. Sistemul modular pentru reactoare de laborator lipsite de gradient pentru investigarea cinericii unor reacţii de cataliză eterogenă este format din zece grupe constructive, prin a căror combinare se poate realiza construcţia a şapte variante de reactoare. Sistemul modular descris integrează diferite posibilităţi de aplicare în ingineria de reacţie pentru reacţii de cataliză eterogenă în pat fluidizat şi în pat fix, cît şi pentru reacţii în trei faze, respectiv cu catalizator suspendant, incluzînd în principiul construcţiei modulare şi acţionarea elementului constructiv care produce circulaţia. În prezentul stadiu de dezvoltare, sistemul cuprinde următoarele şapte variante de reactoare: reactor cu piston de ridicat, reactor pentru trei faze, reactor cu spaţiu minim, reactor cu mai multe straturi, turboreactor cu platon, reactor cu pat fluidizat, reactor pentru suspensii. Pentru fiecare variantă de reactor sînt indicate cele mai eficiente metode experimentale pentru aplicarea ei.

NELLES, J., MEY, F. şi ADLER, R., Chem. Tech. (Leipzig), 39, nr. 2, febr. 1987, p. 47—51.

E.B.

INDUSTRIE ORGANICĂ. MEDICAMENTE

Prepararea agenţilor de suprafaţă neionici din ulei de tărîţe de orez. S-au izolat prin hidroliză acizi graşi micşti din ulei brut de tărîţe de orez. Aceşti acizi au fost convertiţi la metilesteri metilin şi apoi reduşi cu $LiAlH_4$ la alcoolii graşi corespunzători. Reacţia oxidului de propenă cu acizi graşi micşti sau alcooli, catalizată de alcalii, a fost efectuată pentru a obţine agenţi de suprafaţă neionici care conţin 10—20 moli oxid de propenă la o moleculă $RCO[OCH_2CH(CH_3)]_nOH$ şi $R[OCH_2CH(CH_3)]_nOH$. Viteza de reacţie a alcoolilor a fost mai mare decît cea corespunzătoare acizilor. Sînt evaluate proprietăţile acestor agenţi de suprafaţă neionici.

EL-SUKKARY, M. M. A., EL-DIB, F. şi colab., Hung. J. Ind. Chem., 14, nr. 2, 1986, p. 219—223.

T.S.

Substanţe organice obţinute din cărbune şi biomasă prin reacţii de carbonilare, hidroformilare şi omologare. Este prezentată importanţa reacţiilor de carbonilare, hidroformilare şi omologare pentru fabricarea substanţelor organice ca acidul acetic, anhidridă acetică, acetatul de celuloză, acetatul de vinil, aminele alifatice, izocianaţii etanolul, metanolul, *n*-butanolul, etilenglicolul, acidul acrilic etc, din cărbune şi biomasă. Carbonilarea implică inserţia unei molecule de carbon într-un substrat organic. Aspectul atractiv al utilizării oxidului de carbon ca material de bază pentru fabricarea unor chimicale este faptul că poate fi obţinut din orice sursă de carbon.

SUNAVALA, P. D. şi RAGHUNATH, B., J. Scient. Ind. Res., 45, nr. 7 şi 8, iul.-aug. 1986, p. 327—335.

T.S.

Determinarea influenţei caracteristicilor medicamentului şi a tipului de excipient asupra eliberării substanţei active din supozitoare. Aminofenazona şi propifenazona, avînd diferite caracteristici fizico-chimice, se utilizează în concentraţii variante pentru prepararea de supozitoare cu Witepsol 1115 ca bază lipofilă şi amestecuri de polietilenglicoli ca baze solubile în apă. Aminofenazona, mai solubilă în apă decît propifenazona, este disponibilă mai rapid în mare măsură. Disponibilitatea celor două medicamente din baza lipofilă descreşte în timpul învechirii artificiale a supozitoarelor şi viteza de eliberare este influenţată de concentraţia în medicament. Disponibilitatea acelorași medicamente, din baza solubilă în apă, nu este influenţată de învechirea supozitoarelor şi viteza de eliberare, în acest caz, depinde de masa moleculară a polietilenglicolilor şi concentraţia în medicament. Învechirea supozitoarelor s-a făcut prin expunere în termostat la 30°C, timp de o săptămînă. Pentru determinarea tempraturii de topire a masei de supozitoare se utilizează capilare de sticlă cu diametrul intern de 2 mm şi lungime de 10 cm. Determinarea vitezei de dizolvare în apă a supozitoarelor preparate cu excipienţi din polietilenglicoli se efectuează prin introducerea a cîte unui supozitor în şase tuburi ale bateriei unei aparaturi şi imersarea acesteia într-o baie de apă termostată la 37°C+1. După zece min, tuburile se rotesc cu 180°, la cinci minute se prelevează reziduul din tub şi se determină greutatea comparativ cu greutatea iniţială a supozitorului. Se descrie metoda de determinare a vitezei de eliberare a substanţelor medicamentoase din supozitoare precum şi determinarea vîscozităţii supozitoarelor cu excipient lipofil, în cursul cedării principiilor active. Se conclude că, în cazul utilizării unui excipient lipofil pe bază de gliceride (Witepsol H 15), condiţiile termice de conservare şi învechire a supozitoarelor au o influenţă însemnată asupra disponibilităţii substanţelor medicamentoase.

DALLA FINI, G., DAL ZOTTO, M., RAGAZZI, ENR. şi RAGAZZI, EUG., Boll. Chim. Farm., 126, nr. 8, aug. 1986 p. 280—294.

M.M.

Studiul influenţei utilizări de polietilenglicoli asupra substanţelor medicamentoase din supozitoare. Compoziţia amestecurilor de polietilenglicoli, utilizate cu baze de supozitoare, are un efect redus asupra solidificării, temperaturilor de topire şi vitezei de dizolvare în apă, în timp ce asupra proprietăţilor mecanice are o influenţă însemnată. Viteza de difuziune a medicamentului, in vitro, şi efectul osmotic al bazei s-au determinat pentru fiecare probă de supozitoare (amestecuri de PEG 4000, 6000 şi 10 000 cu aminofenazonă ca medicament test). Polietilenglicolii testaţi permit o bună disponibilitate a medicamentului în vederea uşoarei lor dizolvări în apă, chiar dacă este condiţionată de masa lor moleculară. Efectul osmotic este considerabil, dependent de mase moleculară a polietilenglicolilor. Compoziţia amestecului de diverşi polietilenglicoli au o influenţă limitată asupra temperaturii de topire şi de solidificare a masei de supozitoare, în timp ce produsul influenţează caracteristicile mecanice. Viteza de dizolvare în apă a supozitoarelor este condiţionată de compoziţia respectivei mase, în special de masa moleculară a polietilenglicolilor utilizaţi. La introducerea în amestecul de excipienţi a unui derivat de polietilenglicol, ca un component lipofil (monostearat de polietilen), se reduce net efectul osmotic. Caracteristicile fizico-chimice ale supozitoarelor, viteza de dizolvare în apă şi efectul osmotic diferă în funcţie de tipul de medicament încorporat (de caracteristicile sale fizico-chimice.

RAGAZZI, E., DALLA FINI, G. şi DAL ZOTTO, M., Boll. Chim. Farm., 126, nr. 8, aug. 1986, p. 234—248.

M.M.

Bioingineria, tehnica farmaceutică şi controlul contaminării: trei componente ale ingineriei farmaceutice şi interacţiunea lor în metodologia de producţie mai avansată. Producţia de medicamente vrac şi de tipizate farmaceutice este bazată pe cunoştinţe din cîteva ramuri de inginerie: biotehnologia, ingineria chimică, tehnica farmaceutică şi tehnologia de control al contaminării. De fapt, biotehnologia deţine noi instrumente de lucru care, cuplate cu cele deja cunoscute în ingineria chimică, permit dezvoltarea procesului de fabricaţie utilizat în producţia de medicamente vrac. Astfel, materiile prime trebuie să fie transformate în compuşi biodisponibili pentru uz uman şi veterinar. Aceata implică un cîmp larg de activitate pornind de la ingineria reactoarelor chimice şi bioreactoarelor pînă la problemele de decontaminare a particulelor inerte şi sterilitate, de la designul ingineriei civice la dezvoltarea de tehnologii şi aparatură pentru condiţionarea finală. Se analizează obţinerea unui produs prin fermentaţie şi transformarea prin semisinteză în produsul medicamentos finit, arătîndu-se factorii care influenţează viteza procesului. De asemenea, se cercetează factorii care pot reduce contaminarea microbiană inertă şi activă în timpul fabricaţiei compuşilor medicamentoşi. Se arată că, în cazul obţinerii de antibiotice β-lactame, tehnica farmaceutică se confruntă şi cu alte probleme: producţia de pulberi în flacoane şi cea a formelor farmaceutice de uz oral. Autorii prezintă grafic schema de producţie a medicamentelor sterile şi cea a unei noi instalaţii de producţie a antibiotice'or β lactame tipizate la Farmitalia C. Erba. Italia.

GHIRARDINI, M. şi FALINI, R., Boll. Chim. Farm., **125**, nr. 9, sept. 1986, p. 328—338.

M.M.

PETROCHIMIE

Optimizarea procesului de alchilare. În conducerea procesului de alchilare, există un optim economic între alegerea variabilelor de reacţie pentru maximizarea randamentului de alchilat şi a calităţii şi minimizarea consumului energetic. De exemplu, mărirea raportului izo/olefină îmbunătăţeşte calitatea alchilatului, dar măreşte reciclul de izobutan necesar, care are aceeaşi influenţă asupra costurilor de fracţionare. Deci optimizarea trebuie să cuprindă şi reacţia şi fracţionarea. În cazurile în care există modele sau factori de corelare pentru instalaţie şi au fost verificaţi că reprezintă procesul, strategiile prezentate au scopul de a îmbunătăţii controlul.

RYSKAMP, C. J. şi Colab., Hydrocc. Process., 65, nr. 11, noiem. 1986, p. 113—118.

T.S.

COROZIUNE

Analiza de faze electronografică a straturilor de coroziune pe cupru şi staniu. S-a recurs la analiza de faze electronografică comparativă a straturilor de produse de coroziune pentru a evalua gradul de corespondenţă între mecanismul de coroziune atît în condiţii de serviciu naturale, cît şi în condiţiile unei testări de coroziune accelerată. Produsele de coroziune formate în diferite atmosfere de testare conţinînd H_2S, SO_2 şi, respectiv, Cl_2, în concentraţii cuprinse între 0,2 şi 3,0 mg/m^3, la 30 sau 40°C şi 75 sau 80% umiditate relativă, au fost identificate electronografic. Rezultatele obţinute prin analiza de faze au confirmat o bună simulare a condiţiilor de serviciu real prin condiţiile testelor de coroziune accelerată utilizate.

PETER, S., PINTASKE, R. şi HECHT, G., Korrosion, **18**, nr. 1, 1987, p. 39—50.

A.W.

Procedeu chimic de presare pentru caracterizarea defectelor straturilor protectoare pe piese de fier. Se descrie o nouă metodă de testare chemografică cu examinare microscopică pentru controlul de calitate al acoperirilor oxidice depuse pe materiale pe bază de fier. Defectele apar sub formă de pete albastre. O bandă dintr-un material de genul hîrtiei impregnată cu o soluţie de ferocianură de potasiu acidulată cu acid acetic este presată timp de 2 min, cu o presiune de 30 kPa, pe suprafaţa testată. În cazul testării oţelurilor înalt-aliate ca material de bază, este necesară o activare prealabilă a defectelor, prin tratare cu acid clorhidric diluat.

SOMMER, B. şi WINKLER, R., Korrosion, **18**, nr. 1, 1987, p. 51—55.

A.W.

Determinarea valorii durităţii straturilor protectoare din material plastic sinterizate în pat fluidizat, prin microimprimare (ME—HM), după procedeul Vickers. Esenţa metodei din titlu constă în aceea că un corp de penetrare geometric definit provoacă, cu o forţă definită, fără şoc şi cvasistatic, pe suprafaţa epruvetei, o deformaţie, care este utilizată pentru determinarea durităţii. La straturile de material plastic sinterizat în pat fluidizat este deosebit de important să se obţină valori ale durităţii independente de substrat. Deşi unele metode instrumentale moderne permit vizualizarea microimprimării, rezultatele pot fi foarte eronate în special atunci cînd deformaţia produsă este plastică mai ales pe canturi. Metoda ME—HM propusă se pretează în special la urmărirea influenţei adaosurilor asupra valorii durităţii. În timp ce duritatea PE nu este mult influenţată de adaosuri, la straturile acoperitoare din EVAL are loc o considerabilă micşorare a durităţii, datorată mai ales conţinutului de acetat de vinil rezidual. Cercetările efectuate în continuare vor trebui să clarifice în ce măsură pigmenţii adăugaţi (roşu de cadmiu SiO_2) influenţează duritatea straturilor de EVAL. Date fiind posibilele neomogenităţi ale materialului studiat, vor fi necesare determinări de duritate extrem de diferenţiate, implicînd o tehnică şi o metodică de măsurare foarte precise. Avantajul metodei MF—HM constă în special în aceea că, mici cantităţi de probe permit tragerea de concluzii, iar piesele finite pot fi examinate nedestructiv.

MYLIUS, R. şi WEDEL, K., Korrosion, **18**, nr. 1, 1987, p. 3—17.

A.W.

Oxime, β- dicetone şi derivaţi de hidrazidă ca inhibitori de coroziune pentru fier în acid sulfuric. S-a studiat inhibarea coroziunii fierului în acid sulfuric normal de către compuşii menţionaţi, prin metoda galvanostatică. Inhibitorii par să acţioneze printr-o chemisorbţie foarte slabă pe suprafaţa fierului, urmînd izoterma Langmuir. Totuşi, datele galvanostatice de polarizare mai sugerează că, în prezenţa tuturor inhibitorilor, anodul este în mod preferenţial polarizat sub influenţa unui curent exterior. Sînt calculate, de asemenea, energia, entalpia, entropia şi energia liberă a activării.

FOUDA, A. S., MOUSSA, M. N. H. şi MOSTAFA, H. A., Korrosion, **18**, nr. 1, 1987, p. 28—38.

A.W.

APE REZIDUALE

Degradarea compuşilor organici halogenaţi de tipul fenolilor cloruraţi într-un reactor biologic cu pat compact. Articolul tratează degradarea compuşilor organici halogenaţi persistenţi, pe baza exemplului pentaclorfenolului, inclusiv al dioxinelor conţinute în urme. O parte a metabolismului este demonstrată analitic şi se descrie calea tehnică pentru realizarea degradării biologice într-un reactor cu pat compact cu încărcătură biologică şi aerat. Degradarea decurge cu o viteză similară şi un randament, care în instalaţiile de epurare mecanico-biologice, se întîlnesc numai la eliminarea compuşilor uşor degradabili biologic. Este vorba de o continuare a degradării unor coloranţi sintetici, solubili în apă, în special a coloranţilor reactivi, a agenţilor tensioactivi şi a unor agenţi pentru protecţia plantelor, precum şi a apelor reziduale din producţia de celuloză şi hîrtie, degradare realizată în mod analog, la scară semiindustrială.

FRAHNE, D. şi LING, ST., Fett Wiss. Tech. Fat Sc. Techn., **89**, nr. 2, febr. 1987, p. 86—91.

A.W.

DIVERSE

Folosirea fibrelor de carbon în construcţia de aparate. Fibrele de carbon se obţin prin cocsificarea unor materii prime organice, în atmosferă de gaz inert. Fibrele de carbon pentru scopuri de întărire se obţin mai ales din fibre poliacrilonitrilice, sub formă de fire filamentice formate din 3000—12 000 monofilamente şi ca fire multifilamentice cu 40 000—320 000 monofilamente. Proprietăţile fibrelor de carbon sînt determinate de proprietăţile materiilor prime şi modul de fabricare. Ele se caracterizează prin modulul de elasticitate (care poate varia între foarte mic şi foarte mare), densitate mică la rezistenţă mare, excelentă stabilitate la temperatură şi la coroziune. Din această cauză sînt adecvate pentru întărirea unor părţi de construcţie sau pentru obţinerea unor materiale de construcţie întărite cu fibre de carbon, anume materialul plastic întărit cu fibre de carbon şi carbonul întărit cu fibre de carbon. Părţi de construcţie întărite cu fibre de carbon din grafit impregnat cu răşină sintetică pot fi încărcate mecanic mai mult şi prezintă o mai bună siguranţă de funcţionare. Materialul plastic întărit cu fibre de carbon reprezintă o alternativă economică a oţelurilor înalt aliate pentru medii puternic corozive. Carbonul întărit cu fibre de carbon reprezintă la rîndul lui o alternativă economică a grafitului pentru temperaturi chiar peste 2 000°C. Sînt indicate o serie de aplicaţii tipice ale unor părţi de construcţie din material plastic întărit cu fibre de carbon şi din carbon întărit cu fibre de carbon în construcţia de aparate.

BÖDER, H., VOM GELLHORN, E. şi KÜNZEL, J., Chem.-Ing.-Tech., **59**, nr. 2, febr. 1987, p. 122—126.

E.B.

Stropirea termică în construcţia de aparate şi maşini chimice — Instalaţii, materiale, aplicaţii. În construcţia de maşini şi aparate, ca urmare a cerinţelor crescînde adresate suprafeţelor de materiale solicitate mecanic, chimic şi chiar termic, se folosesc din ce în ce mai mult straturi metalice sau oxid-ceramice stropite termic. Tehnica stropirii, folosite iniţial numai pentru reparaţii, se aplică astăzi şi la confecţionări noi, deoarece durata de viaţă realizată de părţile de aparatură acoperite cît şi posibilitatea folosirii unor materiale fundamentale mai convenabile ca preţ conduc la o mai bună economicitate. Funcţie de diferitele suporturi de energie, stropirea termică se împarte în mai multe procedee: stropirea în arc electric, stropirea în flacără cu sîrmă, stropirea în flacără cu pulbere, stropirea în flacără cu pulbere şi „condensare termică", stropirea în flacără la viteză mare („Jet Kote"), stropirea cu detonaţie, stropirea în plasmă (în atmosferă), stropirea în plasmă la presiune joasă sau vid. Deoarece la stropirea termică rezultă radiaţii, zgomot, pulberi de metal sau de ceramică, trebuie dată deosebită atenţie protecţiei muncii. Prin alegerea unei combinaţii adecvate material de stropire/procedeu de stropire, straturile depuse dobîndesc proprietăţi promiţătoare, ca: aderenţă, porozitate, protecţia contra coroziunii, tărie, astfel încît o serie de probleme ridicate în anii trecuţi au căpătat astăzi o rezolvare satisfăcătoare.

KREISEL, K. şi PROTOGERAKIS, E., Chem.-Ing.-Tech., 59, nr. 2, febr. 1987, p. 118—122.

E.B.

Studiul stării cărbunilor prin măsurători de potenţial redox. Se prezintă o nouă metodă pentru studierea stării fizice şi chimice a cărbunilor, pe baza determinării potenţialului redox. Metoda constă în esenţă în aducerea în suspensie a cărbunelui în soluţia unui oxidant puternic şi măsurarea variaţiei potenţialului redox al sistemului în funcţie de timp. Diversele curbe obţinute sînt caracteristice pentru originea cărbunilor, gradul lor de carbonizare, precum şi pentru efectele şi direcţiile diferitelor tratamente la care au fost supuşi, adică pentru determinarea stării lor generale.

MILLEY-TOTH, J., Magy. Kém. Folyóirat, **92**, nr. 11—12, noiem.-dec. 1986, p. 498—501.

A.W.

Eficacitatea agenţilor de dispersie a săpunului de calciu în calupurile de săpun. Eficacitatea agenţilor de dispersie de genul agenţilor tensioactivi a săpunului de calciu a fost determinată prin metoda luminii difuzate (difuziune înainte) pe dispersii de săpun de calciu. În acest sens, s-a măsurat stabilizarea dispersiilor coloidale de săpun de calciu, adică întîrzierea unei aglomerări în domeniul μm şi a unei floculări a săpunului de calciu sub acţiunea agenţilor de dispersie a săpunului de calciu. Comportarea dispersiilor de săpun de calciu în privinţa variaţiei intensităţii luminii difuzate funcţie de timp se corelează cu evaluările vizuale făcute prin metodele uzuale de testare a calupurilor de săpun. S-au studiat eficacitatea agenţilor de dispersie a săpunului de calciu cu constituţii chimice diferite şi influenţa grupelor funcţionale asupra eficacităţii.

KURZENDÖRFER, C.-P., Fett Wiss. Tech.-Fat Sc. Techn., **89**, nr. 2, febr. 1987, p. 70—75.

A.W.

Tratamentul cu silicat de sodiu al uleiului brut din seminţe de bumbac, avînd culoarea fixată. Fixarea culorii este o problemă binecunoscută ducînd la închiderea culorii uleiului brut de bumbac. Această problemă a apărut din cauza dificultăţilor de a îndepărta pigmenţii fixaţi din uleiurile cu culoarea necorespunzătoare prin metodele curente de rafinare cu alcalii şi înălbire. Fixarea culorii se poate datora unei sotcări improprii a seminţelor şi a uleiului brut, sau condiţiilor existente în cursul prelucrării seminţelor. Cercetările în domeniul fixării culorii au abordat două direcţii: a) prevenirea fixării culorii uleiului brut şi b) tratamentul uleiului brut cu culoarea fixată. Prezentul articol este destinat studiului tratamentului cu silicat de sodiu. Uleiul de bumbac brut a fost supus unor tratamente de rafinare utilizînd un cazan de rafinare de 15 kg capacitate, proiectat şi executat ca o copie a celui existent la fabrică. S-a constatat că uleiul brut depozitat timp de un an poate fi rafinat în mod eficace prin adăugare de silicat de sodiu, rezultînd o culoare a uleiului rafinat de 6,6, faţă de 245 în absenţa silicatului. Condiţiile implică utilizarea a 2,3 kg silicat de sodiu la un kg ulei, 75% din cantitatea calculată de NaOH, efectuarea unei agitări mecanice în locul agitării cu aer şi o temperatură de rafinare de 55°C.

TAHA, F. S., EL DEWANY, G. şi EL-NOCKRASHY, A. S., Seifen-Öle-Fesse-Wachse, *113*, nr. 3, 19 febr. 1987, p. 72—73.

A.W.

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE

REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sectorul VI, 77 131 Bucureşti, CP 12—202, telefon 49 22 60, telex 10944 ichim.
Administraţia: I.A.D.T.I.C — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 49 53 54 sau 49 65 80, int. 148; cont virament 30.14.6.03.01, B. N. R.S.R. filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia — sector export—import, presă, P.O. Box 12—201. telex 10376 — prsfir, Bucureşti, Calea Griviţei nr. 64—66, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă, nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304

THE INDUSTRIAL CENTRAL FOR
MEDICINAL DRUGS AND COSMETICS
BUCHAREST

GEROVITAL

formula 2

Original Romanian Cosmetics
— hydrating day cream
— nourishing night cream
— emollient eye cream
— massage cream

oducer:

Miraj
Enterprise for Cosmetics
5, Răcari St.
Telephone: 212184
Telex: 10896
Bucharest, Romania

Exporter:

Chimica
Foreign Trade Company
202 A, Independenței Spl.
Telephone: 49 50 60, 40 50 10
Telex: 11489, 10073 chico-r
Bucharest, Romania

GEROVITAL®
formula 2

It is a new conception of the already known Gerovital cosmetic line, ensuring the cellular and tissular regeneration of the complexion, as well as the prevention of the ageing skin.

Industrial central for dyestuffs paints and detergents

309, Ion Şulea Blvd.-Bucharest
Phones: 306835; 305730; Telex: 10497

produces and delivers a wide range of detergents and auxiliaries based on surface-active substances:

- light wash detergents PERLAN ALB
- heavy wash detergents DETIM
- detergents for automatic washing machines DERO AUTOMATIC
- universal detergents ELDET

- auxiliaries for the textile, chemical fibres and leather industry
- pesticide emulgators
- metal degreasing substances
- auxiliaries and emulgators for other industrial fields

Chimica

Exporter:
CHIMICA
FOREIGN TRADE COMPANY
202 A, Splaiul Independenței
Bucharest-Romania
Phones: 49 50 60; 49 50 10
Telex: 10073; 11489 chico-r

INDUSTRIAL CENTRAL FOR MEDICINAL DRUGS AND COSMETICS
BUCHAREST-ROMANIA

offers

Pentifilin retard

Strong vasodilator indicated in peripheral and ocular cerebral circulatory disorders

PRODUCER:
„TERAPIA"

ENTERPRISE FOR MEDICINAL DRUGS
Cluj-Napoca—Romania

EXPORTER:
CHIMICA

FOREIGN TRADE COMPANY
202 A, Spl. Independenței
Phone: 19 50 60, 49 50 10
Telex: Chico-R 11489, 10073
Bucharest-Romania

AZOMUREȘ®

TÎRGU-MUREȘ

UZINA DE MATERIALE FOTOSENSIBILE

- FILME RADIOGRAFICE INDUSTRIALE
- FILME PENTRU PROSPECȚIUNI GEOLOGICE
- FILME FOTOTEHNICE NESENSIBILIZATE ȘI ORTOCROMATIZATE
- FILME TERMOSTABILE DE SONDĂ
- FILME DE AEROFOTOGRAFIERE
- FILME SELECȚIE DE CULOARE
- FILME RADIOGRAFICE MEDICALE
- FILM CINEPOZITIV ALB-NEGRU ȘI COLOR
- FILME REVERSIBILE ALB-NEGRU
- HÎRTII FOTOTEHNICE
- HÎRTIE FOTOGRAFICĂ ALB-NEGRU ȘI COLOR
- SETURI DE PRELUCRARE

1987 DEC 10